



UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ECOLE DOCTORALE 250 – SCIENCES CHIMIQUES

Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur en
Chimie

Aurélien FRESNEAU

**Simulations expérimentales en laboratoire pour la
préparation à l'analyse des données issues de missions
spatiales, ainsi que pour l'étude de l'impact en exobiologie
de l'évolution de la matière organique au sein
d'environnements astrophysiques**

Soutenue le 15/12/2016 devant le jury :

Robert PASCAL – IBMM – *Rapporteur*

Cyril SZOPA – LATMOS – *Rapporteur*

Christelle BRIOIS – LPC2E – *Examineur*

Louis LE SERGEANT D'HENDECOURT – IAS – *Examineur*

Laurent REMUSAT – IMPMC – *Examineur*

Thierry CHIAVASSA – PIIM – *Directeur de thèse*

Grégoire DANGER – PIIM – *Co-Directeur de thèse*

Roland THISSEN – LCP – *Invité*

Michel VISO – CNES – *Invité*

*“The nature of life on earth and the quest for life elsewhere are the two sides of the same question:
the search for who we are.”*

Carl Sagan, *Cosmos: A Personal Voyage - One Voice in the Cosmic Fugue*, 1980

A mes parents

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est certes le produit de mes trois années de travail au laboratoire PIIM, mais rien de tout cela n'aurait été possible sans l'aide précieuse apportée par de nombreuses personnes tout au long de ce périple.

Je veux bien sûr commencer par remercier du fond du cœur mes directeurs de thèse Thierry Chiavassa et Grégoire Danger pour m'avoir guidé, aidé, supporté à chaque instant. Je ne répéterai jamais assez que j'ai une chance incroyable d'avoir eu deux encadrants aussi disponibles et à l'écoute, car je sais que c'est loin d'être le cas pour tous les doctorants. C'est en grande partie grâce à eux si cette thèse a pu voir le jour. Je tiens ensuite à remercier très chaleureusement Louis Le Sergeant d'Hendecourt, à la fois pour les discussions scientifiques qui ont nourri ma réflexion, pour l'aide technique sur la réalisation des résidus, mais aussi pour m'avoir gentiment accueilli et logé chez lui pendant un mois entier lors de ma visite à l'IAS. Un grand merci également à Pierre de Marcellus qui a lui aussi généreusement accepté de m'héberger lors de mes premières visites à l'IAS, mais aussi de me former sur l'expérience MICMOC, et même de réaliser certains résidus pour moi afin de me faire gagner du temps. Merci aussi à Rosario Brunetto pour l'aide sur la microscopie Infrarouge et la spectroscopie Raman.

Les analyses Orbitrap des résidus n'auraient pas pu se faire sans l'aide immense de Roland Thissen et François-Régis Orthous Daunay que je remercie infiniment. Ils m'ont formé à la fois sur l'instrument et sur le puissant logiciel d'analyse Attributor développé par François-Régis, et m'ont grandement aidé dans l'interprétation des données, le tout dans une bonne humeur qui rayonnait toujours la joie de vivre. Un grand merci aussi à Laurène Flandinet pour m'avoir épaulé pour analyser mes échantillons à l'Orbitrap, et à Véronique Vuitton pour ses conseils sur l'interprétation des données.

J'exprime toute ma gratitude à Albert Rimola pour les calculs théoriques venant compléter les articles publiés au cours de cette thèse.

Je voudrais dire merci à tous les membres de l'équipe ASTRO, qui ont tous participé de près ou de loin à cet épisode de ma vie : Fabrice Duvernay pour son expertise sur la spectroscopie infrarouge, sur la philosophie de l'aïkido, et pour les bons moments passés en TP ; Fabien Borget, qui aura été mon compagnon indéfectible au RU ; Patrice Theulé, pour son aide sur les calculs d'énergies d'activation, son éclairage sur la chimie du milieu interstellaire et sa modélisation ; Nathalie Pietri et Isabelle Couturier pour les discussions – scientifiques ou non selon l'humeur – lors des pauses café. Ces pauses café auraient d'ailleurs été plus ternes sans les discussions allant de la mécanique

quantique aux différences de mœurs entre la France et les Etats Unis aux côtés d'Yves Ferro et de Zachary Piazza.

Je souhaite maintenant remercier spécifiquement les personnes qui ont partagé mon bureau et donc une partie de ma vie au cours de ces trois années, à commencer par Ninette Abou Mrad, qui aura été là du début à la fin. Merci d'avoir été là pour égayer mon quotidien, rire à mes blagues pas toujours très drôles, me conseiller dans les moments de doute, et me soutenir dans mes moments les plus sombres. Merci ensuite à Teddy Butscher pour m'avoir aidé à résoudre de nombreux problèmes grâce à sa fameuse « technique du mur », mais aussi pour m'avoir nourri de dizaines de kilos de bonbons et autres sucreries nécessaires à l'alimentation saine du doctorant. Merci enfin à Robin Isnard pour les bons moments de rigolade lors de son court séjour dans ce joyeux bureau.

Je remercie Christelle Briois, Louis Le Sergeant d'Hendecourt, Robert Pascal, Laurent Remusat, Cyril Szopa, Roland Thissen et Michel Viso pour avoir accepté de faire partie du jury, et par conséquent de lire et juger ce manuscrit.

Merci également à Obadias Mivumbi et Philippe Duret pour la maintenance de l'expérience MICMOC, ainsi qu'à Gaël Roussin pour la fabrication de différentes pièces mécaniques de l'expérience AHIIA.

Je n'oublie pas le personnel administratif du laboratoire PIIM qui a effectué un travail exemplaire pour permettre et faciliter tous les déplacements, en particulier Marie-Pierre Carvin, Cynthia Julien et Nathalie Bonifay qui m'ont toujours reçu avec le sourire.

Ma réussite au concours « ma thèse en 180 secondes » n'aurait pas été possible sans le coaching efficace de Corinne Esquiva, qui aura cru en moi jusqu'au bout.

Si l'on remonte quelques années plus loin, j'ai pu entreprendre cette thèse avant tout grâce à Pascale Ehrenfreund, qui m'a permis de découvrir le monde de l'exobiologie et de l'astrochimie en 2011 et 2012 en m'acceptant deux années consécutives en stage lorsque j'étais en école d'ingénieur. Je lui en serai éternellement reconnaissant.

Enfin, je dis merci à ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils ont pu m'apporter du début à la fin de cette thèse.

Résumé

Les grains de poussière qui se trouvent dans les nuages moléculaires denses jouent un grand rôle dans la formation de molécules organiques complexes présentes dans le milieu interstellaire, et que l'on retrouve dans les différents objets du système solaire. Ces grains sont recouverts d'un manteau de glace contenant des molécules primitives telles que H_2O , CH_3OH , CO , CO_2 , ou NH_3 . Les nuages moléculaires contenant ces grains peuvent s'effondrer sur eux-mêmes pour donner naissance à des systèmes planétaires comme le nôtre. Au cours de cette évolution, les grains sont soumis à des processus énergétiques (photons VUV, bombardement par des rayons cosmiques, réchauffement) transformant la matière organique présente dans les glaces. Les grains finissent par être intégrés dans les petits corps du système solaire tels que les comètes et les astéroïdes, qui peuvent alors contribuer à l'apport exogène de matière organique sur Terre. Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à simuler en laboratoire l'évolution chimique de ces glaces depuis leur formation dans les nuages moléculaires jusqu'à leur incorporation dans les astéroïdes et comètes. A cette fin, des analogues de ces glaces sont formés en déposant un mélange de gaz représentatif sur un substrat à basse température. Ces analogues de glace interstellaire sont irradiés avec des photons UV et/ou réchauffés afin de simuler les processus astrophysiques. On forme ainsi un résidu organique que l'on cherche à caractériser à l'aide de deux techniques d'analyses : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) *in situ* et pour la première fois la spectrométrie de masse à très haute résolution (VHRMS) par Orbitrap *ex situ*.

Dans un premier temps, nous avons effectué des études mécanistiques centrées autour de la formation d'aminoalcools et d'hydroxynitriles lors du réchauffement de glaces contenant de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) ou de l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) avec NH_3 , HCN et H_2O . Les résultats montrent une compétition entre la formation des deux espèces, et mettent en évidence un effet de piégeage des réactifs en phase solide apporté par l'eau. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la composition globale de résidus issus de l'irradiation et du réchauffement de glaces contenant H_2O , CH_3OH , et NH_3 . Nous présentons une nouvelle approche pour interpréter les données Orbitrap de ces résidus, qui possèdent une diversité moléculaire très importante. Cette approche, inspirée des diagrammes de Van Krevelen, révèle des informations sur la composition des résidus, et permet d'évaluer comment la composition initiale des glaces influe sur la composition finale des résidus. Enfin, nos expériences ont permis de déterminer que lorsqu'un résidu soluble est sur-irradié à température ambiante, une partie du résidu devient insoluble. Ces résultats ont également été comparés à des analyses de la matière organique météoritique issues de la littérature. Les similarités trouvées laissent à penser qu'une partie de l'évolution ayant mené à la matière organique météoritique pourrait être semblable à celle modélisée par nos résidus.

Abstract

Dust grains located in dense molecular clouds play a major role in the formation of complex organic molecules present in the interstellar medium. These organic molecules are also found in various objects of our solar system. The dust grains are covered by icy mantles containing primitive molecules such as H_2O , CH_3OH , CO , CO_2 , or NH_3 . Dense molecular clouds can collapse and lead to the formation of planetary systems such as our own. During this evolution, the grains are exposed to energetic processes (VUV photons, cosmic rays, warming) which transform the organic matter inside the ices. The grains are ultimately incorporated into small solar system bodies such as comets and asteroids, which can then contribute to the exogenous delivery of organic matter on Earth. In this context, this thesis focuses on simulating the chemical evolution of ices from their formation inside dense molecular clouds to their incorporation into comets and asteroids. To that end, ice analogues are formed by condensing a relevant gas mixture on a cold substrate. These interstellar ice analogues are irradiated with UV photons and/or heated in order to simulate astrophysical processes. An organic residue is formed which we characterized with two analytical techniques: *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and *ex situ* very high resolution mass spectrometry (VHRMS) by Orbitrap for the first time.

First, we performed mechanistic studies focused on the formation of aminoalcohols and hydroxynitriles from the warming of ices containing acetaldehyde (CH_3CHO) or acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) with NH_3 , HCN and H_2O . The results show a competition between the formation of the two products, and they highlight a trapping effect of the reactants in the solid phase provided by water. Secondly, we studied the global composition of residues made from irradiation and warming of ices containing H_2O , CH_3OH , and NH_3 . We present a new approach to interpret Orbitrap data of the residues, which show a high molecular diversity. This approach, inspired by Van Krevelen diagrams, reveals information on the composition of residues and helps us evaluate how the initial ice composition influences the final composition of the residue. Finally, our experiments showed that over-irradiation of a soluble residue at ambient temperature leads to the formation of an insoluble fraction. These results have been compared to meteoritic organic matter analyses found in the literature. Similarities observed could mean that some of the evolution that led to meteoritic organic matter is shared with the evolution of our residues.

Table des abréviations

ADN	acide désoxyribonucléique
AHIA	Analyses from the Heating of Interstellar/cometary Ice Analogs
AIB	acide α -aminoisobutyrique $H_2N-C(CH_3)_2-COOH$
ALMA	Atacama Large Millimeter Array
ARN	acide ribonucléique
CAI	inclusions minérales riches en calcium et en aluminium (<i>calcium-aluminium-rich inclusions</i>)
CPL	lumière polarisée circulairement (<i>circularly polarized light</i>)
Da	Dalton (1 Da = 1 u)
DBE	nombre d'insaturations (<i>Double Bond Equivalent</i>)
DIB	bandes interstellaires diffuses (<i>Diffuse Interstellar Bands</i>)
e ⁻	électron
ESI	ionisation par électronébulisation (<i>Electrospray ionization</i>)
eV	électron-volt
FTICR/MS	Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i>)
GCMS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i>)
HMT	hexaméthylène tétramine $C_6H_{12}N_4$
IAS	Institut d'Astrophysique Spatiale
IE	ionisation électronique
IOM	Matière organique insoluble (<i>Insoluble Organic Matter</i>)
IPAG	Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble
IRTF/FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>)
ISO	Infrared Space Observatory
ISS	Station Spatiale Internationale (<i>International Space Station</i>)
JAXA	Agence spatiale Japonaise (<i>Japan Aerospace Exploration Agency</i>)
JWST	Télescope spatial James-Webb (<i>James Webb Space Telescope</i>)
K	Kelvin
LCMS	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (<i>Liquid chromatography-mass spectrometry</i>)
LHB	Bombardement tardif (<i>Late Heavy Bombardment</i>)
LQ	trappe d'ions linéaire quadripolaire (<i>Linear Trap Quadrupole</i>)
MDvEM	diagramme du défaut de masse en fonction de la masse exacte (<i>Mass Defect versus Exact Mass</i>)
MICMOC	Matière Interstellaire et Cométaire : Molécules Organiques Complexes
MTBSTFA	N-tert-Butyldimethylsilyl-N-méthyltrifluoroacetamide $CF_3CON(CH_3)Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$
Myr	millions d'années
NASA	Agence spatiale Américaine (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
PAH	hydrocarbure aromatique polycyclique (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>)
PID	régulateur Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur
PIIM	Laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires
POM	polyoxyméthylène $(CH_2O)_n$
QMS	Spectromètre de masse quadripolaire (<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>)
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
SIM	Selected Ion Mode
SIMS	spectrométrie de masse à ionisation secondaire (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
SOM	Matière organique soluble (<i>Soluble Organic Matter</i>)
SWAS	Submillimeter Wave Astronomy Satellite
TOF-MS	spectrométrie à temps de vol (<i>Time of Flight Mass Spectrometry</i>)
ua	unité astronomique
UV	ultraviolet
VHRMS	spectrométrie de masse à très haute résolution (<i>very high resolution mass spectrometry</i>)
VIS	visible
VUV	Vacuum Ultra Violet (entre 100nm-200nm)
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>)

Table des matières

Introduction.....	11
Chapitre 1 – Partie bibliographique	14
I. Evolution de la matière organique au sein du système solaire : Observations astronomiques, modèles et analyse des objets astrophysiques	14
A. Formation du système solaire	14
B. Les Grains	22
C. Les comètes	28
D. Les astéroïdes	33
E. Les météorites	34
II. Expériences de laboratoire sur les glaces interstellaires	42
A. Formation des résidus	42
B. Evolution des résidus.....	44
1. Analyses ciblées.....	46
2. Analyses non ciblées (VHRMS)	49
C. Etudes mécanistiques.....	53
Chapitre 2 – Partie expérimentale	59
I. Formation des glaces, des résidus, et analyses <i>in situ</i> par spectroscopie IR	59
A. Le cryostat	59
B. Les rampes de mélanges	62
C. La lampe à flux d'hydrogène moléculaire	63
D. Spectroscopie IR-TF	64
E. Spectromètre de masse quadripolaire (QMS).....	65
II. LTQ Orbitrap XL	66
A. Source d'ionisation par électronébulisation (ESI)	67
B. La trappe d'ions linéaire quadripolaire (LTQ).....	67
C. La C-Trap.....	68
D. La cellule Orbitrap	68
Chapitre 3 – Résultats et articles.....	71
I. Etudes mécanistiques – première étape de la réaction de Strecker et compétition avec la formation d'hydroxynitriles.....	71
II. Approche globale	83
A. Informations sur la composition moléculaire de la phase soluble des résidus.....	83
B. Impact de la composition de la glace et de l'altération des résidus sur la phase soluble	88

1. Analyses IR.....	92
2. Analyses VHRMS.....	95
C. De la matière organique soluble à la matière organique insoluble	97
Article 1 – Ice chemistry of acetaldehyde reveals competitive reaction in Strecker synthesis of alanine: formation of HO-CH(CH ₃)-NH ₂ vs. HO-CH(CH ₃)-CN.....	103
Article 2 – Trapping in water - an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices: the case of acetone (CH ₃) ₂ C=O and ammonia NH ₃	116
Article 3 – Thermal formation of hydroxynitriles, precursors of hydroxyacids in astrophysical ice analogs: Acetone ((CH ₃) ₂ C=O) and hydrogen cyanide (HCN) reactivity.....	127
Article 4 – Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry	140
Article 5 – Cometary materials originating from interstellar ices: Clues from laboratory experiments	154
Article 6 – Photo and thermochemical evolution of astrophysical ice analogs as a source for soluble and insoluble organic materials in solar system minor bodies	163
Conclusion et perspectives.....	172
Annexe – Tutoriel ATTRIBUTOR	177
I. Charger des données.....	177
II. Réduction du bruit/nombre de points	179
III. Soustraction du blanc.....	184
IV. Calibration des données.....	185
V. Attributions	189
VI. Autres outils disponibles :	191
A. Diagramme de Hough et rose des pentes.....	191
B. Isotopefinder	193
C. Attribute segment, Depth of tree et streak to ROI	194
Bibliographie.....	197

Introduction

Cette thèse a débuté en novembre 2013. Deux mois plus tard, le 20 janvier 2014, la sonde Rosetta de l'Agence Spatiale Européenne, lancée à la poursuite de la comète 67P/Churyumov–Gerasimenko, se réveillait après une hibernation de 31 mois. Après presque trois ans de science passionnante pleine de rebondissements (dont trois sur la comète pour l'atterrisseur Philae, au sens propre du terme !), la mission a pris fin le 30 septembre 2016, se concluant par l'atterrissage de la sonde sur la comète. Un mois plus tard s'achève l'écriture de ce manuscrit, concluant ma thèse. Si l'introduction de cette thèse commence ainsi, alors même que son sujet d'étude n'est pas directement lié à la mission Rosetta, c'est pour mettre en avant la chance que j'ai eu de réaliser une thèse dont l'objectif est de chercher à comprendre l'évolution de la matière organique au sein des glaces interstellaires et pré-cométaires au moment même où l'humanité posait pour la première fois une sonde spatiale à la surface d'une comète, vestige de la formation du système solaire qui contient justement la matière organique issue de ces glaces. L'effervescence scientifique apportée par la mission Rosetta dans le domaine de l'astrochimie bénéficie à cette thèse, et je le vois comme une chance inestimable.

Evoquer la mission Rosetta est aussi l'occasion de dire que la recherche spatiale est la combinaison de ces missions spatiales et observations astronomiques avec les expériences de laboratoire visant à simuler ces environnements extraterrestres. Et ces deux approches se complètent mutuellement : les expériences de laboratoire se nourrissent des résultats des observations et missions pour affiner leurs modèles, et en retour elles peuvent aider à comprendre et interpréter les résultats de ces missions et observations, et préparer les missions futures. Cette thèse se range donc du côté des expériences de laboratoire, dans le domaine de l'astrochimie, puisqu'elle s'intéresse à la formation d'analogues de glaces interstellaires ou pré-cométaires et au suivi de leur contenu en matière organique lorsqu'elles subissent des processus énergétiques ou thermiques. Cette thèse s'inscrit dans le domaine de l'exobiologie, qui s'attache à essayer de comprendre de manière générale l'apparition de la vie. L'exobiologie est un champ multidisciplinaire, incluant une grande variété de disciplines telles que l'astronomie, l'astrochimie, l'astrophysique, la chimie, la biologie, et la géologie. Pour se situer dans ce contexte exobiologique, sa partie astrochimie s'intéresse à la formation abiotique de molécules précurseurs en rapport avec le vivant (comme par exemple les acides aminés) dans des environnements astrophysiques (tels que les glaces interstellaires dans notre cas). De ce point de vue, l'astrochimie précède la chimie prébiotique, qui

s'intéresse quant à elle aux mécanismes réplicatifs et d'organisation ayant pu mener à la vie à partir de ces précurseurs, et qui vient donc elle-même avant la biologie.

L'évolution chimique de la matière organique débute dans les nuages moléculaires denses, de gigantesques nuages froids (~10 K) de gaz et de poussière. Ce sont ces poussières qui nous intéressent ici, puisque ce sont des grains de silicates et/ou de matière carbonée qui accrètent à leur surface une enveloppe de glace à partir du gaz environnant, glace qui sera le siège des réactions chimiques permettant de former une multitude de molécules organiques tout au long de la transformation du nuage moléculaire en un système solaire, sous l'effet du rayonnement UV, du bombardement de particules et des changements de température. Les grains – et leur manteau glacé – seront par la suite incorporés au sein des différents objets du système solaire, tels que les astéroïdes et les comètes, et participeront à l'apport exogène de matière organique sur Terre, jouant certainement un rôle important pour l'émergence d'une chimie prébiotique. Dès lors, on voit que l'étude des potentielles voies de formation de molécules telles que les acides aminés ou leurs précurseurs au sein des glaces représente un grand intérêt dans un contexte exobiologique.

Pour modéliser l'évolution de ces glaces, on en réalise des analogues en laboratoire, en déposant sur un substrat à basse température et basse pression un mélange des constituants primitifs de ces glaces que l'on soumet à une irradiation UV avant de le réchauffer à température ambiante. Une partie des molécules formées est volatile et sublime en phase gazeuse. Le reste forme alors un résidu organique réfractaire que l'on s'efforce de caractériser par différentes techniques d'analyses, *in situ* et *ex situ*. Les deux techniques principalement utilisées dans cette thèse pour étudier ces résidus sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie de masse à très haute résolution (VHRMS) par Orbitrap. Nous présentons dans cette thèse une nouvelle approche pour analyser des résidus issus d'analogues de glaces à partir des données Orbitrap.

Ce manuscrit est divisé de la manière suivante :

La partie I est la partie bibliographique. Elle est subdivisée en deux sous parties. La première replace dans leur contexte les glaces interstellaires en décrivant la connaissance actuelle de l'évolution de la matière organique au sein du système solaire, depuis son origine jusqu'à nos jours. On s'intéressera donc à la formation même du système solaire pour comprendre l'histoire de ces glaces et leur composition, avant de s'attarder sur les petits corps tels que comètes et astéroïdes au sein desquels la matière organique issue de ces glaces a pu être incorporée. La deuxième sous partie dresse un état de l'art des expériences de laboratoires consacrées à l'étude des analogues de glaces interstellaires.

La partie II décrit les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la thèse pour réaliser et analyser les analogues de glaces interstellaires. Cela inclut les analyses réalisées *in situ* par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse, ainsi que les analyses *ex situ*, effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse Orbitrap.

La partie III présente et discute les résultats de cette thèse associés aux articles publiés. On y traitera dans un premier temps les études mécanistiques réalisées pendant la thèse, centrées autour de la formation d'aminoalcools par la première étape de la réaction de Strecker (menant à la formation d'acides aminés) dans les glaces et de sa compétition avec la formation d'hydroxynitriles. On y soulignera le rôle important de piégeage en phase solide joué par l'eau. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons de manière plus générale à la composition dans son ensemble des résidus issus de glaces soumises à une irradiation UV suivie d'un réchauffement. Nous utiliserons une approche nouvelle à l'aide de la spectrométrie de masse à très haute résolution (VHRMS) par Orbitrap, inspirée des diagrammes de Van Krevelen, pour mieux appréhender la composition globale des résidus, et comprendre comment la composition initiale de la glace influe sur la composition finale du résidu. Enfin, nous verrons l'effet provoqué par une sur-irradiation UV du résidu. Ce dernier, jusqu'alors entièrement soluble dans les solvants usuels tels que l'eau ou le méthanol, devient en partie insoluble. Nous nous attacherons donc à caractériser cette partie insoluble ainsi que les modifications apportées à la partie soluble. Ces résultats seront comparés à des analyses de météorites issues de la littérature, car la matière organique que l'on y trouve pourrait avoir suivie une évolution similaire à celle modélisée par nos résidus. Comme il s'agit d'une thèse sur articles, ces derniers font partie intégrante de la thèse et sont donc inclus sous leur forme originale (en anglais) dans cette partie. Les résultats de ces articles sont résumés, discutés et liés de manière cohérente dans le manuscrit.

Nous terminerons par une conclusion générale et décrirons les perspectives qu'ouvrent les recherches menées dans le cadre de cette thèse.

Cette thèse contient également une annexe importante, qui consiste en un tutoriel du logiciel Attributor, développé par François-Régis Orthous-Daunay, utilisé pour analyser les données Orbitrap. Ce tutoriel pourra servir pour les analyses futures.

Je conclurai cette introduction en mentionnant que cette thèse a été possible grâce aux collaborations avec l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS) à Orsay pour la formation et l'analyse IR d'une partie des résidus, et l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) pour les analyses par Orbitrap.

Chapitre 1 – Partie bibliographique

I. Evolution de la matière organique au sein du système solaire :

Observations astronomiques, modèles et analyse des objets

astrophysiques

L'idée selon laquelle une partie de la matière organique nécessaire à l'apparition de la vie sur Terre a pu être apportée par des comètes ou des astéroïdes – c'est-à-dire de manière exogène – ne date pas d'hier (Chyba & Sagan, 1992; Oro, 1961). C'est dans ce contexte exobiologique – comprendre : recherche des processus qui ont mené à l'apparition de la vie – que cette thèse s'inscrit. Le but de cette thèse est d'essayer d'améliorer la compréhension de l'évolution de la matière organique présente au sein des grains interstellaires lors de la formation du système solaire depuis son origine jusqu'à nos jours, grâce à l'étude d'analogues de glaces formées en laboratoire. Nous allons donc commencer par exposer comment la formation de notre système solaire – et par extension celle des systèmes stellaires en général – est comprise aujourd'hui, ainsi que la manière dont la matière organique a pu évoluer tout au long de cette évolution (Ehrenfreund & Charnley, 2000). Cette compréhension vient d'un mélange d'observations d'autres systèmes en formation par les astronomes, de modélisations numériques, et d'analyses de météorites.

A. Formation du système solaire

Tout commence il y a $4,5685 \pm 0,5$ milliards d'années. Cet âge a pu être déterminé par la datation radiométrique au plomb de la météorite d'Allende tombée au Mexique en 1969 (Allègre, Manhès, & Göpel, 1995). En effet, comme on le verra par la suite, les météorites comme Allende sont issues d'astéroïdes qui se sont formés en même temps que la Terre. Cet âge néglige donc le temps nécessaire à la formation du soleil, mais nous allons voir que ce temps est très court par rapport à l'âge des météorites et est par conséquent négligé. Il y a donc 4,57 milliards d'années, le système solaire naît au sein d'un nuage moléculaire dense. Un nuage moléculaire dense est une zone froide – entre 10 K et 20 K – et dense – 10^4 - 10^8 molécules.cm⁻³ – du milieu interstellaire qui contient du gaz et des grains de poussière. La phase gazeuse représente 99% de la masse du nuage et est principalement composée de dihydrogène (H₂). La chimie de la phase gazeuse, essentiellement décrite par les réactions ion-molécule sans barrière énergétique d'activation permet la formation d'espèces comme CO, N₂, O₂, C₂H₂, C₂H₄, HCN et de chaînes carbonées simples (Herbst, 1995), toutes avec des ratios inférieurs à 10^{-4} par rapport au H₂. Parmi les presque 200 molécules et espèces ionisées détectées à ce jour dans le milieu interstellaire, la plupart ont été observées dans de tels

nuages moléculaires (Herbst & van Dishoeck, 2009), principalement grâce à la radioastronomie. Le Tableau 1 recense toutes les espèces détectées à ce jour dans le milieu interstellaire ou des enveloppes circumstellaires (adapté de www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules [août 2016]). Parmi ces dernières, on peut citer le glycolaldéhyde (Hollis, Jewell, Lovas, & Remijan, 2004), molécule apparentée aux oses, ou l'aminoacétonitrile (Belloche et al., 2008), précurseur direct de la glycine, le plus petit des acides aminés.

Tableau 1 : Molécules détectées dans le milieu interstellaire ou des enveloppes circumstellaires.

Toutes les molécules ont été (aussi) détectées par spectroscopie rotationnelle dans des régions allant des radiofréquences aux infrarouges lointain, sauf mention contraire.

* indique les molécules détectées par leur spectre de rotation-vibration

** indique les molécules détectées uniquement par spectroscopie électronique

? indique les détections non certaines

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 atomes	11 atomes	12 atomes	>12 atomes
H ₂	C ₃ *	c-C ₃ H	C ₅ *	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆ *	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	/-C ₃ H	C ₄ H	/-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ *
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄ *	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	(CH ₂ OH) ₂	C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀ *
C ₂ **	C ₂ S	C ₃ O	/-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃ ?	C ₆₀ ⁺ *
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N	CH ₃ CHCH ₂ O			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂ *	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H				
CN	HCO	NH ₃	CH ₄ *	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	/-HC ₆ H *	CH ₃ C(O)NH ₂				
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₂ CHCHO ?	C ₈ H ⁻				
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ₆				
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH ?				
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N		CH ₃ CHNH					
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	/-HC ₄ H *							
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN	/-HC ₄ N					2 at. (suite)	3 at. (suite)	
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O					FeO ?	SiNC	
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄ *	H ₂ CCNH ?					O ₂	HCP	
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻					CF ⁺	CCP	
NaCl	N ₂ H ⁺	c-SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCHCN					SiH ?	AlOH	
OH	N ₂ O	CH ₃ *	HC(O)CN						PO	H ₂ O ⁺	
PN	NaCN	C ₃ N ⁻	HNCNH						AlO	H ₂ Cl ⁺	
SO	OCS	PH ₃	CH ₃ O						OH ⁺	KCN	
SO ⁺	SO ₂	HCNO	NH ₄ ⁺						CN ⁻	FeCN	
SiN	c-SiC ₂	HOCN	H ₂ NCO ⁺ ?						SH ⁺	HO ₂	
SiO	CO ₂ *	HSCN	NCCNH ⁺						SH	TiO ₂	
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂							HCl ⁺	C ₂ N	
CS	H ₃ ⁺ *	C ₃ H ⁺							TiO	Si ₂ C	
HF	SiCN	HMgNC							ArH ⁺		
HD	AlNC	HCCO							NO ⁺ ?		

Le 1% restant de la masse représente la phase solide, sous la forme de grains de poussières. Ces grains sont constitués d'un cœur de silicates et de matière carbonée, entouré d'un manteau glacé dont la composition complexe sera le principal sujet d'étude de cette thèse. Ces grains sont détectés indirectement par spectroscopie ultraviolette (UV), visible (VIS) et Infrarouge (IR) car ils absorbent et diffusent la lumière émise par les étoiles situées en arrière-plan, obscurcissant ainsi la région où ils se situent (d'où le nom parfois utilisé de nuage sombre). A la suite d'une perturbation extérieure (phénomène encore mal compris, mais qui pourrait être dû à l'explosion d'une supernova en fin de vie ou un effet d'onde de choc provoqué par les vents causés par la poussée du rayonnement UV d'étoiles avoisinantes), une partie du nuage moléculaire s'effondre sur une durée allant de 10^4 à 10^5 ans. En son centre apparaît alors un embryon stellaire entouré d'une enveloppe d'environ 10000 ua contenant la poussière et le gaz restant. C'est le stade de la protoétoile. L'enveloppe, qui continue de s'effondrer, est en rotation sur elle-même, et tourne plus vite dans les parties internes que dans les parties externes. Cela provoque un aplatissement de la partie interne et la formation d'un disque circumstellaire toujours en rotation autour de l'embryon stellaire. Ce dernier grossit par accrétion du gaz et de la poussière au centre du disque qui « tombe » sur la protoétoile. Ce phénomène est également accompagné par une perte de masse (de 10% à 30% de la matière accrétée selon les observations) de la protoétoile sous la forme de jets bipolaires (Bontemps, Ward-Thompson, & André, 1996), perpendiculaires au disque, pouvant atteindre des longueurs allant jusqu'à une année-lumière. Cette phase dure environ 100000 ans. Puis l'étoile entre dans son stade T Tauri (nommée ainsi en référence à la première étoile observée dans cette phase : T Tauri dans la constellation du Taureau). A ce stade, l'enveloppe a presque disparu et l'étoile jeune a quasiment atteint sa taille définitive. Les jets bipolaires diminuent nettement et finissent par disparaître pour ne laisser plus que l'étoile et le disque protoplanétaire de poussière et de gaz. C'est au sein de ce disque, dans le plan médian, que vont se former, par coalescence des grains, des petits corps qui vont grossir et former dans un premier temps des planétésimaux, c'est-à-dire des corps de quelques kilomètres de diamètre, qui vont ensuite pouvoir attirer par gravité la matière sur leur orbite. Certains de ces planétésimaux vont ainsi pouvoir grossir et devenir les planètes de notre système solaire.

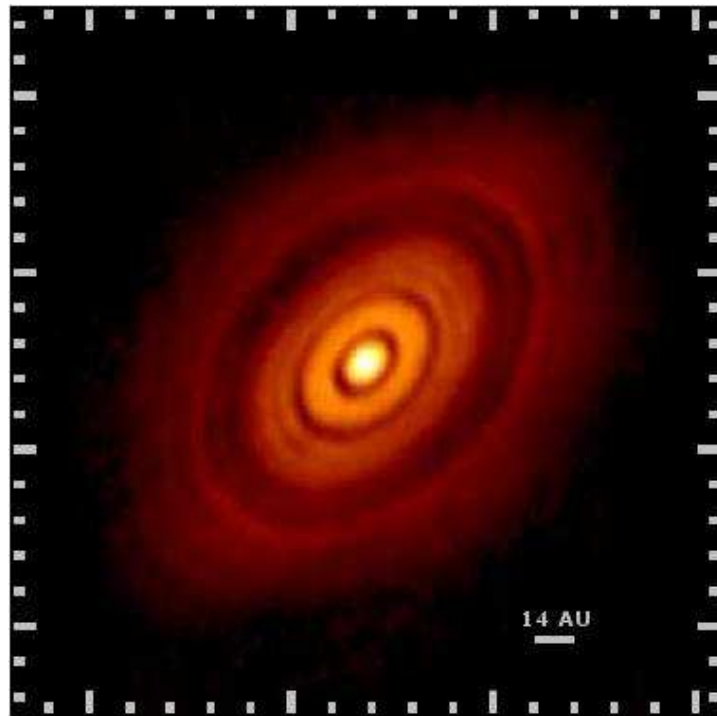


Figure 1 : Image à la longueur d'onde 1,3 mm du disque protoplanétaire de HL Tauri, réalisée par le radiotélescope ALMA (Atacama Large Millimeter Array). Les sillons sombres au sein du disque témoignent de la présence de planètes en formation.
adapté de (ALMA Partnership et al., 2015)

La Figure 1 montre une image du disque protoplanétaire autour de la jeune étoile HL Tauri réalisée par le radiotélescope ALMA (Atacama Large Millimeter Array). Les ellipses sombres visibles au sein de ce disque laissent supposer la présence de planètes en formation. Les petits corps qui n'auront pas été incorporés dans les planètes vont former les comètes et les astéroïdes. La Figure 2 résume toute cette évolution et donne un ordre de grandeur des durées des différentes phases.

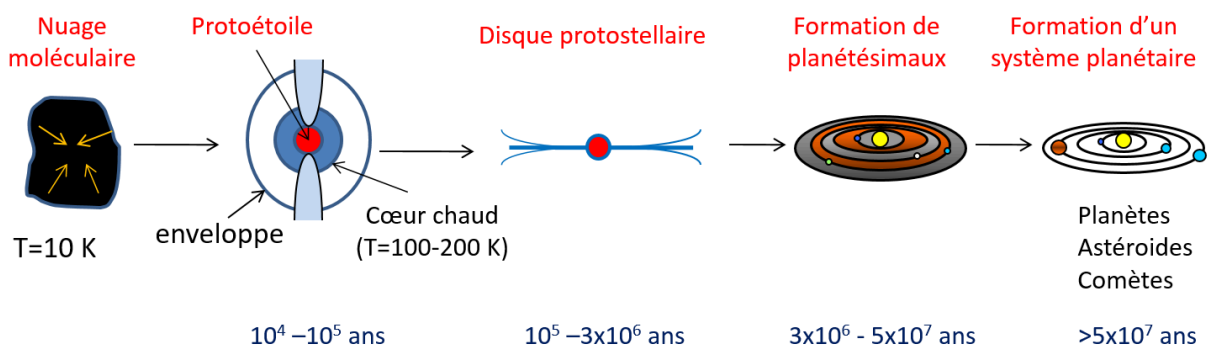


Figure 2 : schéma résumant l'évolution du système solaire, depuis le nuage moléculaire il y a 4,57 milliards d'années jusqu'à aujourd'hui. Le temps indique la durée écoulée depuis le début de l'effondrement gravitationnel au sein du nuage moléculaire.

Comprendre l'origine des différentes masses et orbites actuelles des planètes de notre système solaire est très difficile puisque leur évolution ne peut pas être observée directement. Néanmoins, le

scénario d'évolution qui mène le plus fidèlement aux paramètres actuels (masses des planètes, orbites, position des ceintures principales et de Kuiper) de notre système solaire est la combinaison du modèle du Grand Tack (K. J. Walsh, Morbidelli, Raymond, O'Brien, & Mandell, 2011) et du modèle de Nice (Gomes, Levison, Tsiganis, & Morbidelli, 2005). Le modèle du Grand Tack propose une première phase de quelques millions d'années pendant lesquels Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune se sont formés au sein du disque protoplanétaire encore dominé par le gaz. Au cours de ces quelques millions d'années, la taille des orbites de ces quatre géantes gazeuses aurait d'abord lentement diminuée (on parle de migration de planètes) à cause de l'interaction des planètes en formation avec le disque protoplanétaire, jusqu'à ce que Saturne – qui aurait migré plus rapidement que Jupiter – entre en résonance 2:3 avec Jupiter (c'est-à-dire que Saturne fait deux tours autour du soleil lorsque Jupiter en fait 3). Cette résonance aurait eu lieu lorsque Jupiter se trouvait à 1,5 ua du soleil, et aurait eu pour effet de faire migrer Jupiter et Saturne vers l'extérieur (d'où le nom de *tack*, qui signifie virer de bord en anglais), entraînant Uranus et Neptune avec elles. Cette double migration (illustrée dans la Figure 3) aurait laissée intact un disque de rayon 1 ua, au sein duquel les planètes telluriques du système interne se seraient ensuite formées en 30-50 millions d'années. L'avantage de ce modèle est qu'il permet de prédire la petite taille de Mars, qui est toujours trop grosse pour les simulations dans lesquelles les planètes telluriques se forment à partir d'un disque protoplanétaire non-tronqué à 1 ua.

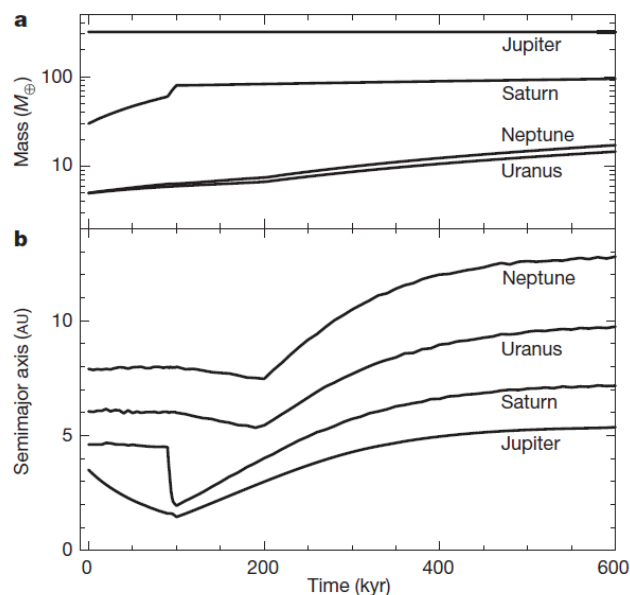


Figure 3 : Migration des géantes gazeuses du système solaire externe selon le modèle du Grand Tack.

a) variation de la masse

b) demi grand axe

extrait de (K. J. Walsh et al., 2011)

Le modèle de Nice explique quant à lui la suite de l'évolution des planètes. Une fois les planètes formées, le disque protoplanétaire de poussière et de gaz a disparu, et il ne reste plus que les planètes et une ceinture massive de planétésimaux (une sorte de ceinture de Kuiper primitive) entre la planète la plus éloignée du Soleil et environ 30 ua. Après une longue période calme pendant laquelle les différentes orbites des planètes évoluent lentement à cause des interactions avec la ceinture de planétésimaux, Jupiter et Saturne entrent en résonnance 1:2 (Jupiter fait deux tours autour du soleil quand Saturne en fait 1) 800 millions d'années après leur formation, ce qui rend leurs orbites excentriques. Cela a pour effet de déstabiliser temporairement les planètes géantes, menant à une courte phase pendant laquelle Saturne, Uranus et Neptune passent très près les uns des autres. Cela éjecte Uranus et Neptune loin du soleil, sur leurs orbites actuels. Ce faisant, elles traversent la ceinture de planétésimaux, projetant ainsi la majeure partie de ces derniers sur des orbites très excentriques. Tous ces petits corps (qui sont en fait des astéroïdes et des comètes) vont pendant des dizaines voire des centaines de millions d'années s'écraser sur les différentes planètes du système solaire. Cet événement, arrivé il y a ~3,9 milliards d'années, est connu sous le nom de Grand Bombardement Tardif (en anglais *Late Heavy Bombardment*, abrégé LHB). On en détecte la trace grâce à de nombreux cratères d'impact datant de cette époque sur différents corps du système interne (comme la Lune, Mercure ou Mars). Le reste des petits corps est éparpillé pour former le nuage d'Oort et la ceinture de Kuiper. Ce modèle est attrayant puisqu'il permet d'expliquer à la fois les orbites actuelles des planètes, l'existence et la structure de la ceinture de Kuiper, et surtout le LHB. La Figure 4 retrace les différentes étapes prédites par le modèle de Nice. Ce LHB est bien entendu important d'un point de vue exobiologique, puisqu'il permet un apport exogène de matière extraterrestre très important pendant toute cette période, dont potentiellement beaucoup de matière organique.

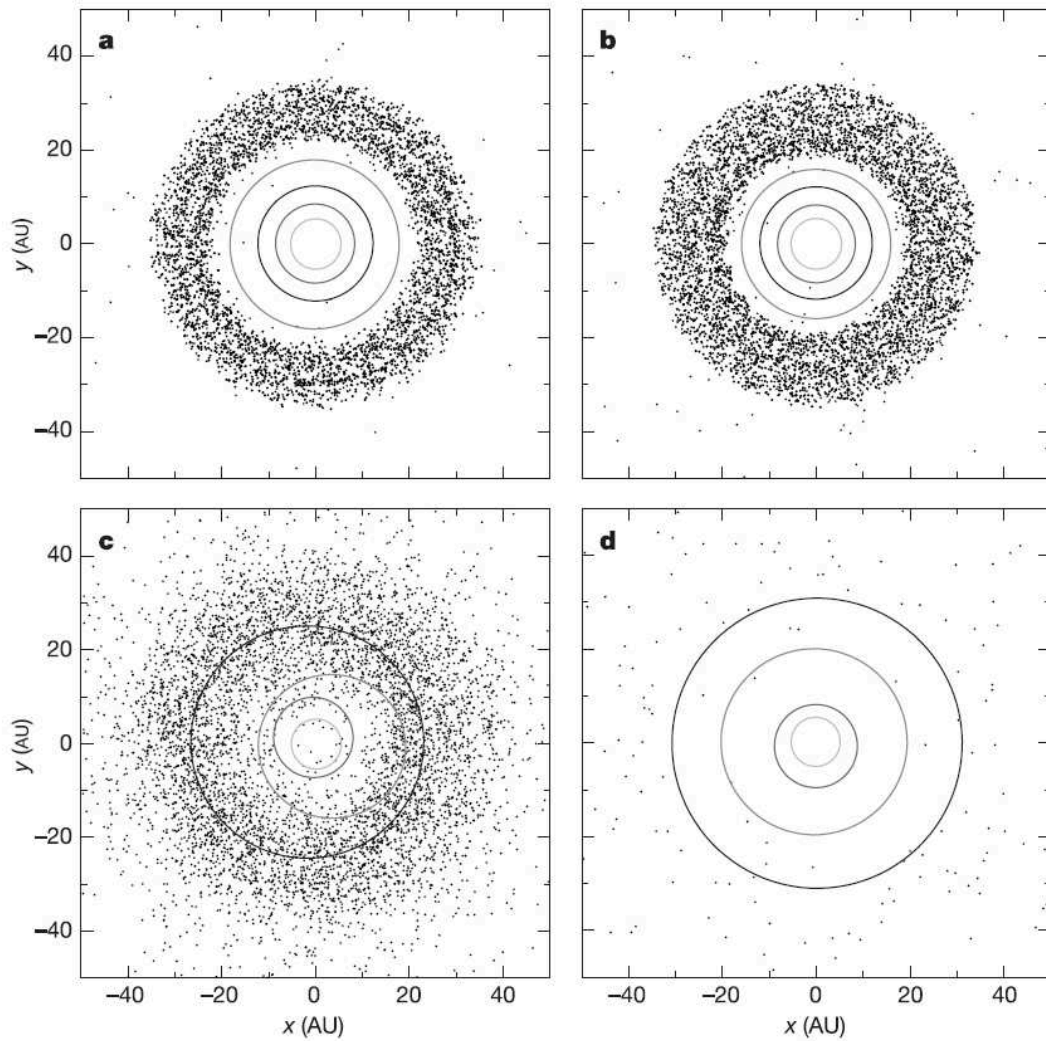


Figure 4 : Orbits des planètes et positions des planétésimaux projetées dans le plan orbital moyen. Les quatre panneaux correspondent à 4 instants différents de la simulation. a) début de la migration des planètes (100 Myr) b) juste avant le début du LHB (879 Myr) c) juste après le début du LHB (882 Myr) d) 200 Myr plus tard, quand il reste seulement 3% de la masse initiale du disque de planétésimaux et que les planètes ont atteint leurs orbites finales.
extrait de (Gomes et al., 2005)

Au cours de toute cette évolution, du nuage moléculaire dense à la formation des planètes, l'évolution chimique des molécules organiques se fait en partie dans la phase gaz et en partie dans la phase solide, sur les grains interstellaires et plus tard dans les petits corps tels que les comètes et les astéroïdes. En effet, même si la grande majorité des détections de molécules dans les milieux astrophysiques sont faites en phase gaz, du point de vue réactionnel, la phase gaz – très peu dense – est limitée à la formation de molécules par rencontre de deux espèces, puisque des rencontres à trois corps sont hautement improbables dans un milieu si dilué. Ces réactions à deux corps se répartissent de la manière suivante :

- Les réactions ion-molécule $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ souvent sans barrière d'activation, et donc favorisées dans le milieu interstellaire neutre, formant des ions moléculaires de plus en plus complexes.
- L'association radiative $A + B \rightarrow AB + h\nu$. Par exemple, $C^+ + H \rightarrow CH^+ + h\nu$ dans le milieu interstellaire diffus.
- La recombinaison dissociative $AB^+ + e^- \rightarrow A + B$ permettant de former des molécules neutres à partir d'ions et d'électrons libres
- Les réactions neutre-neutre. $A + B \rightarrow C + D$
- La photodissociation $AB + h\nu \rightarrow A + B$ et la photo-ionisation $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$ en présence de photons UV.

Nous n'irons pas plus loin dans la description de la chimie en phase gazeuse, une description plus complète peut être trouvée dans le chapitre 9 de (Lequeux, Falgarone, & Ryter, 2002) ou le chapitre 4 de (Tielens, 2005). Cette chimie peut tout à fait permettre la formation de molécules complexes¹ (comme les cyanopolynes, $HC_{2n+1}N$ $n=1-5$ (Winstanley & Nejad, 1996)), mais les abondances observées de nombreuses molécules ne peuvent pas être expliquées par les modèles chimiques utilisant la phase gaz seule. Un cas classique est l'hydrogène moléculaire H_2 , qui ne peut se former par association radiative en phase gaz de manière efficace, nécessitant un troisième corps pour dissiper l'énergie liée à sa formation (4,5 eV) et stabiliser le H_2 formé, et se forme donc à la surface des grains. Pour la formation de certaines molécules complexes, il est également nécessaire de passer par la phase solide des grains qui permet une concentration beaucoup plus importante de molécules, permettant la rencontre de plusieurs espèces. C'est ce que nous allons maintenant voir.

B. Les Grains

Les grains, qui ne constituent qu'environ 1% de la masse du milieu interstellaire, sont détectés dans les domaines ultraviolet (UV), infrarouge (IR) et submillimétrique, de différentes manières.

Lorsqu'on observe une étoile à travers un nuage de poussières, une partie de la lumière est absorbée par les constituants de la poussière, et une autre partie est diffusée dans des directions autres que la direction incidente. En comparant la lumière de cette étoile à celle d'une étoile de même type spectral non obscurcie par le nuage de poussière, on obtient ce qu'on appelle une courbe d'extinction. C'est à partir de cette courbe d'extinction que l'on peut déterminer la composition des grains et leur taille.

¹ Dans le domaine de l'astrochimie, on considère une molécule comme complexe lorsqu'elle est constituée de plus de 6 atomes.

D'autre part, l'énergie absorbée par les grains les chauffe, de sorte qu'ils émettent dans l'IR moyen et lointain. Cette émission permet également d'obtenir des informations sur la composition des grains, mais nous nous concentrerons ici sur la courbe d'extinction.

Plusieurs modèles de grains ont été proposés pour expliquer les différentes bandes observées dans la courbe d'extinction. La plupart s'accordent sur le fait qu'une grande partie des grains sont constitués d'un cœur composé principalement de silicates amorphes (larges pics d'absorption à $9,7\text{ }\mu\text{m}$ attribué à l'élongation $\nu_{\text{Si-O}}$ et à $18\text{ }\mu\text{m}$ attribué à la déformation $\delta_{\text{O-Si-O}}$ (Draine, 2003)), selon une distribution en taille allant de $\sim 0,005\text{ }\mu\text{m}$ à $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ modélisée par le modèle MRN (pour Mathis Rumpl et Nordsieck, auteurs de l'article original (Mathis, Rumpl, & Nordsieck, 1977)) qui permet de bien reproduire l'extinction dans le domaine visible. Dans le modèle de Li & Greenberg (Li & Greenberg, 1997), ces grains de silicates sont recouverts d'un manteau réfractaire de produits carbonés. L'attribution d'autres bandes diffère entre les modèles. La bande la plus intense est centrée sur $2175\text{ }\text{\AA}$ (ou $\lambda^{-1} = 4,60\text{ }\mu\text{m}^{-1}$) et est généralement attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'hydrocarbures aromatiques (bien que certains modèles attribuent cette bande à l'ion OH^- sur des grains de silicates (Duley, Jones, & Williams, 1989)). Ces hydrocarbures aromatiques sont modélisés soit par de très petits grains de graphite (Mathis, 1994), plus généralement par des petits grains carbonés (Li & Greenberg, 1997), ou un mélange de PAHs (Draine, 2003). D'autres bandes sont sujettes à discussion, telles que la large absorption à $3,4\text{ }\mu\text{m}$ attribuée aux élongations symétrique et antisymétrique $\nu_{\text{C-H}}$ d'hydrocarbures aliphatiques observée dans le milieu interstellaire diffus mais pas dans les nuages moléculaires denses. Cette bande est soit attribuée à de courtes chaînes aliphatiques (Sandford, Pendleton, & Allamandola, 1995), soit un résidu organique issu de l'irradiation UV de manteaux glacés (Greenberg et al., 1995). Enfin, une multitude de bandes d'absorption non identifiées (mais associées aux grains car trop larges pour la phase gaz), appelées bandes DIB (*Diffuse Interstellar Bands*) sont détectées, dont au moins une partie est suspectée d'être due à des PAHs (Draine, 2003).

Lorsque ces grains se retrouvent dans un nuage moléculaire dense (froid $T = 10\text{--}20\text{ K}$), les atomes et molécules peuvent venir s'accréter à leur surface pour former un manteau glacé, à un taux moyen estimé à quelques espèces par jour (Tielens & Allamandola, 1987). À la surface des grains, les atomes sont mobiles (par diffusion à effet tunnel pour H ou par saut dû à l'agitation thermique pour les atomes plus lourds comme C ou O), ce qui permet à des réactions chimiques de surface d'avoir lieu pour former de nouvelles molécules. Puisque l'hydrogène est plus abondant de plusieurs ordres de grandeur que tous les autres atomes, les premières glaces sont principalement constituées d'atomes hydrogénés (H_2O , CH_4 , NH_3). Les réactions qui ont lieu au sein d'un nuage moléculaire sont en majorité exothermiques et sans barrière d'activation, à cause de la température très basse qui y

règne. C'est ainsi que se construit un manteau glacé, dominé par l'eau, à la surface des grains. La Figure 5 montre des spectres IR de glaces interstellaires obtenus avec le télescope spatial ISO.

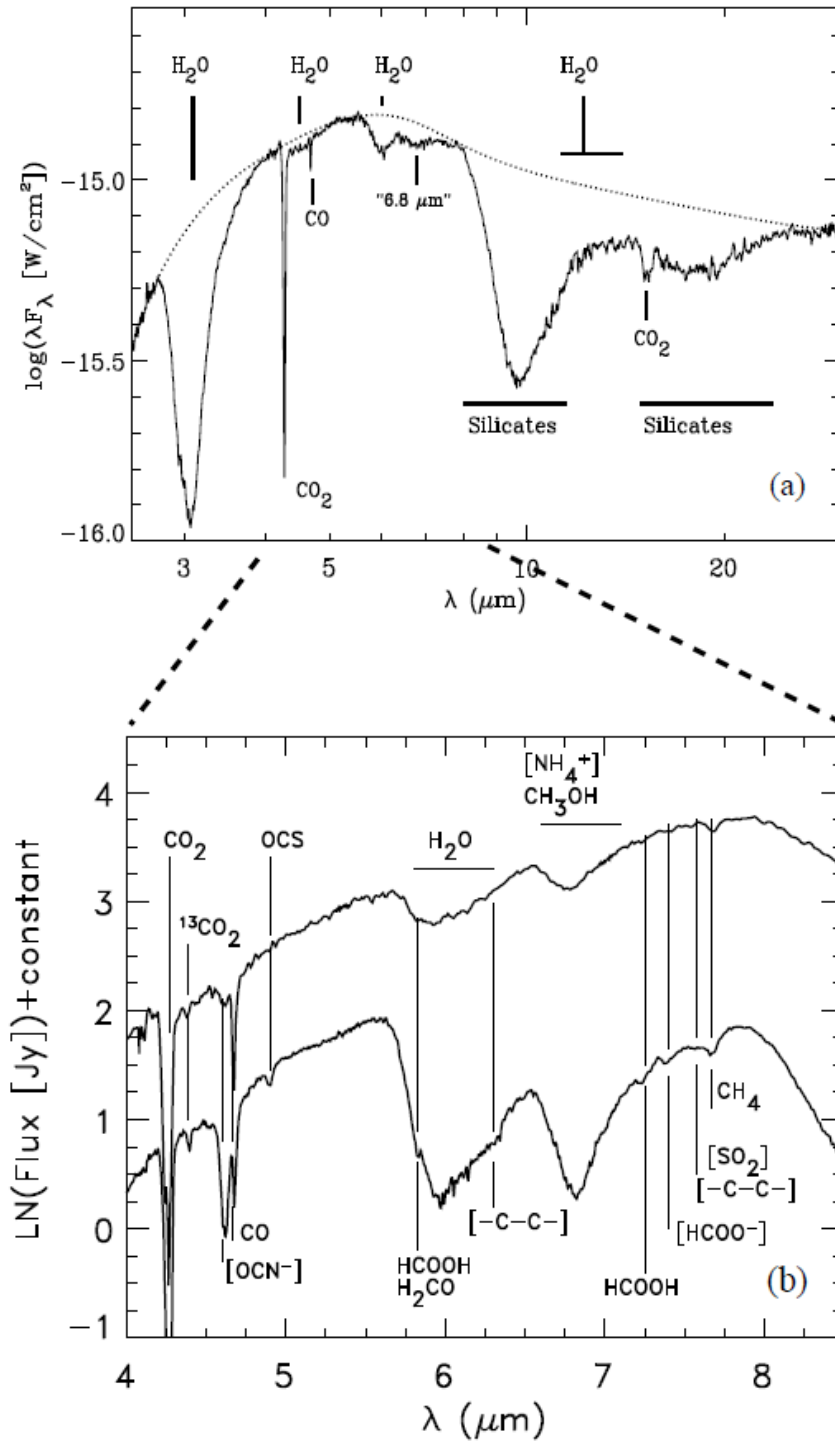


Figure 5 : Spectres IR obtenus par le télescope spatial ISO montrant les bandes d'absorption des glaces interstellaires
a) spectre de la protoétoile Elias 29
b) Spectres des protoétoiles NGC 7538 : IRS9 (haut) et W33A (bas)
Les identifications entre crochets sont incertaines
extrait de (Boogert & Ehrenfreund, 2004)

Le Tableau 2 recense les différentes bandes de glaces détectées dans ces spectres et leurs attributions.

Tableau 2 : Bandes IR des glaces interstellaires et leurs attributions. Les molécules entre crochets correspondent à des identifications incertaines. Les bandes listées plusieurs fois ont plusieurs attributions possibles adapté de (Boogert & Ehrenfreund, 2004)

λ_{pic} μm	Molécule
4.67	CO
4.78	^{13}CO
2.96, 3.07, 3.2–3.7, 4.5, 6.0, 12, 44	H_2O
2.70, 2.78, 4.27, 15.2	CO_2
4.38	$^{13}\text{CO}_2$
4.92	OCS
7.60	$[\text{SO}_2]$
2.96, 3.2–3.7, 3.47, 9.01	$[\text{NH}_3]$
7.41	$[\text{HCOO}^-]$
5.83 (étroite)	H_2CO
5.83 (large) , 7.25	HCOOH
3.32, 7.67	CH_4
3.25, 3.47, 6.85	$[\text{NH}_4^+]$, [PAH, -C-H]
2.27, 3.54, 3.85, 3.94, 4.1, 6.85, 8.9, 9.7	CH_3OH
4.62	$[\text{OCN}^-]$
6.25, 7.60	[PAH, C-C]

La Figure 6 résume les abondances des molécules détectées dans les glaces interstellaires par rapport à la molécule d'eau en phase solide.

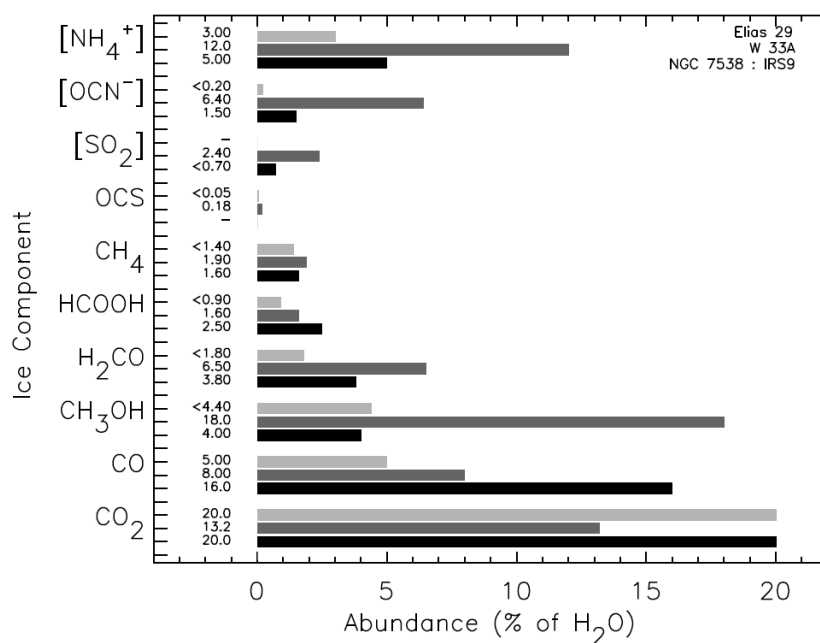


Figure 6 : Abondances des molécules dans les glaces interstellaires par rapport à la molécule d'eau en phase solide. L'identification des molécules entre crochets est incertaine. Les abondances sont données pour trois objets : NGC7538 : IRS9 (noir), W33A (gris foncé), Elias 29 (gris clair). Extrait de (Boogert & Ehrenfreund, 2004)

Avec un coefficient de collage proche de 1 à ces températures (~ 10 K), cela devrait conduire à une déplétion du gaz sur une échelle de temps de l'ordre de 10^5 années (Tielens & Allamandola, 1987).

Mais c'est sans compter sur les mécanismes de désorption qui permettent aux espèces formées dans les glaces de retourner dans la phase gaz. Ces mécanismes sont multiples, allant des collisions grain-grain (Dickens, Langer, & Velusamy, 2001) à la désorption par des photons UV (Öberg, Garrod, van Dishoeck, & Linnartz, 2009) ou rayons cosmiques (Baratta et al., 2015), en passant par des réactions explosives dans les glaces (d'Hendecourt, Allamandola, Baas, & Greenberg, 1982) ou l'éjection des molécules au moment de leur formation exothermique (Dulieu et al., 2013).

Au stade de nuage moléculaire dense, la chimie à la surface des grains est limitée par le fait que les photons UVs des étoiles environnantes ne pénètrent pas profondément dans le nuage, même si l'émission de photons UV lors de la désexcitation de H_2 (excité par des rayons cosmiques) dans le nuage constitue une source secondaire d'UV (de l'ordre de $10^3 \text{ photons.cm}^{-2}.s^{-1}$) (Prasad & Tarafdar, 1983). En revanche, plus tard dans la formation du système solaire, particulièrement pendant la phase T-Tauri, l'étoile jeune est une source importante de photons UV qui vont pouvoir irradier les grains au sein du disque protoplanétaire, et induire de la photochimie. Le flux de photons reçu par les grains dans le disque dépend grandement de leur position. Le centre du disque voit très peu de photons UV ($\sim 10^3 \text{ photons.cm}^{-1}.s^{-1}$) alors que la périphérie reçoit un flux important ($\sim 10^{12} \text{ photons.cm}^{-1}.s^{-1}$). Des modèles de cette photochimie au sein du disque protoplanétaire ont été développés (C. Walsh, Nomura, Millar, & Aikawa, 2012). Cette photochimie, accompagnée du réchauffement des glaces au sein du disque permettant plus de mobilité des espèces dans la glace ainsi que des réactions thermiques, permet la formation de molécules de plus en plus complexes, comme nous le verrons plus loin dans la section sur les expériences de laboratoire. La Figure 7 représente de manière schématique un grain interstellaire entouré de son manteau glacé, ainsi que les différents processus énergétiques et thermiques qui peuvent faire évoluer chimiquement la glace.

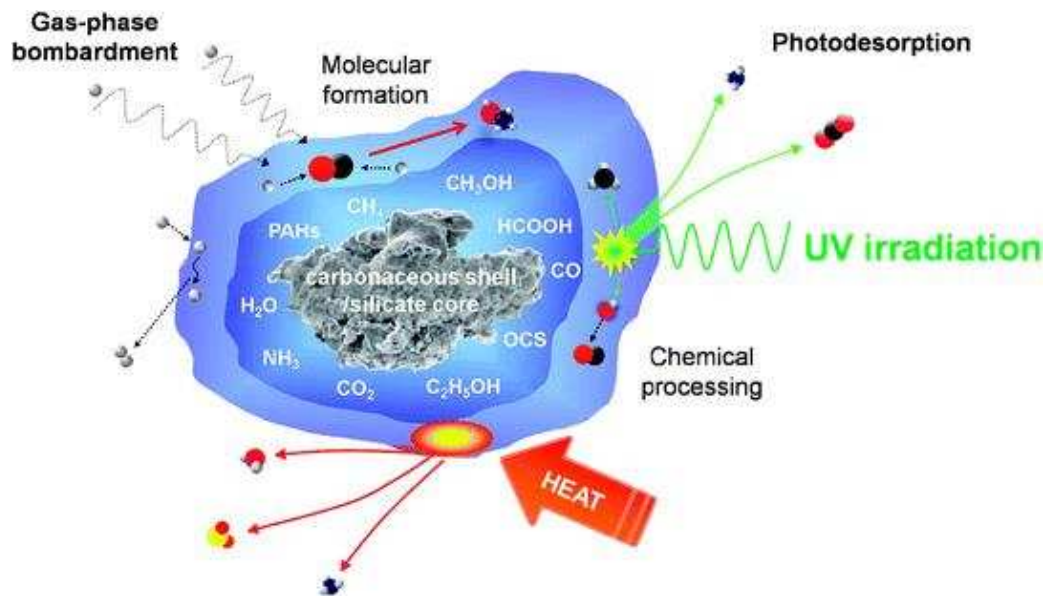


Figure 7 : Schéma représentant un grain interstellaire composé d'un cœur de silicate ou de matière carbonée entouré d'un manteau de glace d'eau, dans lequel sont piégées des molécules qui peuvent réagir et désorber sous l'effet de différents processus énergétiques (chaleur, irradiation, bombardement de molécules ou d'ions). Les molécules indiquées en blanc sont les principales molécules détectées dans les glaces interstellaires.
 extrait de (Burke & Brown, 2010)

Le télescope spatial ISO (*Infrared Space Observatory*) a permis d'améliorer considérablement la connaissance sur la composition des grains et des glaces interstellaires. Le prochain télescope spatial JWST (*James Webb Space Telescope*) qui devrait entrer en service en 2018 permettra certainement d'affiner encore ces connaissances.

La suite logique de l'évolution de ces grains se trouve dans les petits corps du système solaire au sein desquels ils se sont incorporés. Nous allons donc maintenant nous intéresser à ces derniers et à leur composition.

C. Les comètes

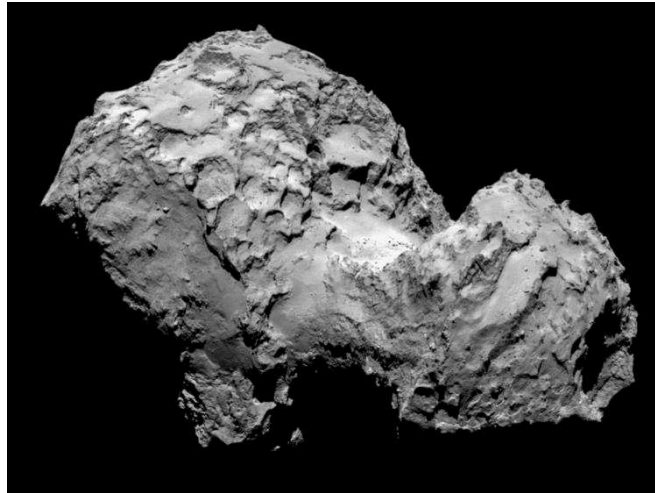


Figure 8 : Noyau de la comète 67P/ Churyumov-Gerasimenko photographié par la caméra OSIRIS de la sonde Rosetta le 3 août 2014 à une distance de 285 km. Résolution : 5,3 m/pixel

Crédits : ESA/Rosetta/MPS for OSIRIS Team MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/UPM/DASP/IDA

Les comètes sont des petits corps du système solaire dont le noyau fait de quelques centaines de mètre jusqu'à une vingtaine de kilomètres. Elles sont composées de glace (majoritairement d'eau) et de poussières agrégées issues du disque protoplanétaire. Leurs trajectoires sont des coniques, c'est à dire soit des ellipses autour du soleil, auquel cas elles sont périodiques, soit des paraboles ou hyperboles, et dans ce cas elles sont non périodiques. Deux réservoirs principaux de comètes ont été identifiés : le nuage de Oort pour les comètes à longue périodicité (>200 ans) ou non périodiques, et la ceinture de Kuiper pour celles de courte période (<200 ans) (cf Figure 9).



Figure 9 : Vue d'artiste du nuage d 'Oort et de la ceinture de Kuiper

La ceinture de Kuiper s'étend dans le plan de l'écliptique au-delà de Neptune (Pluton en fait partie), entre 30 et 55 ua. Le nuage d'Oort est quant à lui une région beaucoup plus vaste et éloignée, s'étendant au-delà de 20000 ua du soleil. Les comètes sont donc des corps issus de ces deux régions qui à la suite d'un événement comme un choc quittent ce réservoir pour prendre leur trajectoire de comète. S'étant formées au même moment que les planètes il y a 4.5 milliards d'années et ayant orbité depuis cette période si loin du soleil, les comètes sont des corps qui ont très peu évolué depuis leur formation, et peuvent donc nous fournir des renseignements sur les débuts du système solaire.

Les comètes étant de petits corps, elles ne sont accessibles à l'observation que lorsqu'elles s'approchent du soleil et entrent alors en activité en se réchauffant. Il se forme dans un premier temps un nuage de gaz sublimé et de poussières éjectées autour du noyau ($\sim 10^5$ km de diamètre) appelé coma. Puis, lorsque l'activité s'intensifie, deux queues apparaissent ($\sim 10^7$ km de longueur) :

- une queue de poussières, poussée par la pression de radiation solaire dans la direction opposée du soleil, et incurvée dans la direction de l'orbite de la comète car les poussières conservent des trajectoires képlériennes, soumises à la gravité du soleil.
- une queue d'ions produits par photodissociation des molécules présentes dans la coma, qui s'étend dans la direction opposée au soleil, poussée par le vent solaire.

Les comètes perdent donc de la matière lors de chaque passage autour du soleil (estimé à $1 \pm 0,5$ m d'épaisseur par passage pour 67P/Churyumov-Gerasimenko (Bertaux, 2015)), et peuvent finir par se désintégrer comme cela a été le cas de la comète ISON (C/2012 S1). Le noyau d'une comète est peu dense ($0,6 \text{ g/cm}^{-3}$ pour 9P/Tempel par exemple (A'Hearn et al., 2005)) et très poreux (estimé à 60-65 % de porosité (Britt, Consolmagno, & Merline, 2006)).

La composition des comètes est étudiée de différentes façons. De manière ultime, c'est la composition du noyau cométaire qui est recherchée, mais accéder au noyau d'une comète est très difficile. Plusieurs missions spatiales et télescopes se sont donc intéressés à l'étude de la coma qui entoure le noyau et qui est plus accessible à l'observation. En effet, les molécules présentes dans la coma renseignent sur la composition du noyau, puisque ce sont soit des composés volatils directement sublimés de ce dernier (appelées molécules parents), soit des molécules filles formées par photochimie ou réactions chimiques dans la coma. Les méthodes utilisées pour détecter et identifier les molécules de la coma sont la spectrométrie de masse (deux spectromètres de masse à bord de la sonde Giotto qui est passée dans la coma de la comète 1P/Halley en mars 1986, et un à bord de l'instrument ROSINA de la sonde Rosetta) et les spectroscopies UV, IR (Infrared Space Observatory (ISO) par exemple) et radio (Submillimeter Wave Astronomy Satellite (SWAS) par exemple). La Figure 10 répertorie les molécules parents détectées dans la coma de différentes

comètes (sauf HNC qui est une molécule fille), qui sont donc des composés volatils présents dans le noyau cométaire². L'observation des comètes C/1996 B2 Hyakutake et C/1995 O1 Hale-Bopp a en particulier beaucoup apporté à la détection de ces molécules parents (Bockelée-Morvan, Crovisier, Mumma, & Weaver, 2004). La variabilité et la diversité chimique que l'on trouve dans les différentes comètes peut certainement être expliquée par le fait que les comètes se sont formées sur une large gamme de distances autour du soleil, et n'ont donc pas toutes été soumises aux mêmes températures ni reçu la même quantité d'irradiation. Il est à noter que les abondances relatives des différentes molécules détectées dans les comae ne peuvent pas être directement reliées aux proportions dans le noyau. En effet, de la sublimation fractionnée a lieu à cause des différences de volatilité entre les espèces (Crovisier & Bockelée-Morvan, 1999).

² Les données des comètes 20/Encke (Radeva et al., 2013) et 67P/Churyumov-Gerasimenko (Le Roy et al., 2015) ne sont pas intégrées dans ce graphe.

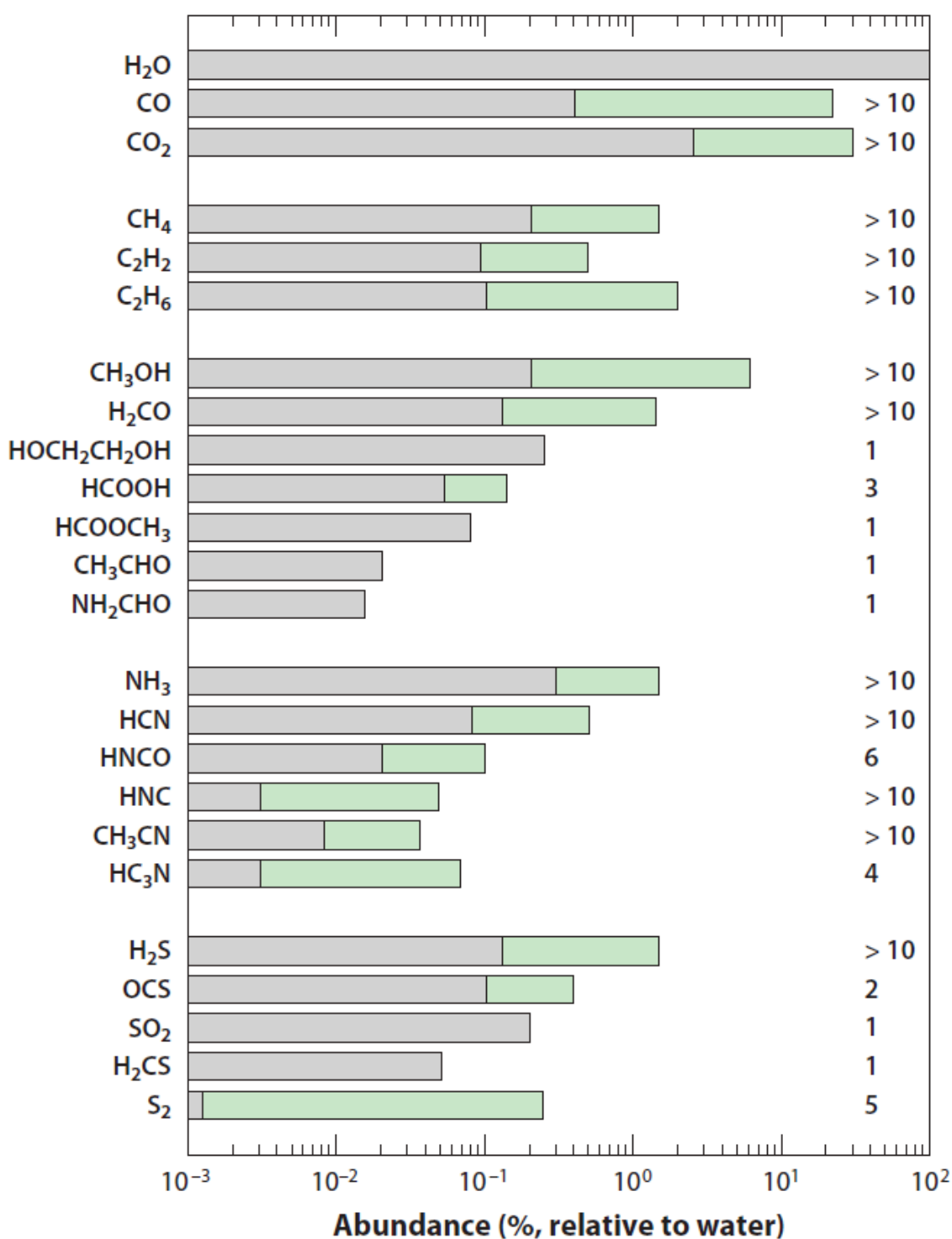


Figure 10 : Abondances relatives par rapport à l'eau des différentes espèces volatiles détectées dans la coma de comètes. En gris les valeurs minimales et en vert clair les valeurs maximales détectées. Le nombre à droite associé à chaque molécule correspond au nombre de comètes pour lesquelles des données sont disponibles. Les 6 molécules détectées une seule fois correspondent à la comète Hale-Bopp.
Extrait de (Mumma & Charnley, 2011)

Les grains éjectés du noyau que l'on trouve dans la coma ont une distribution en taille assez large, avec un diamètre moyen d'environ 1 μm (Lara, Rodrigo, Tozzi, Boehnhardt, & Leisy, 2004), et sont composés d'un mélange de glaces et de silicates. La mission Stardust a permis de collecter des grains

de la coma de la comète 81P/Wild en les piégeant dans un aérogel, et de les ramener sur Terre en 2006 pour les analyser. Les résultats montrent la présence de composés organiques globalement plus riches en oxygène et en azote que ceux trouvés dans les météorites et les IDPs (Interstellar Dust Particles), ainsi que des PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)³ (Sandford et al., 2006). De plus, ces grains ont révélé pour la première fois la présence du plus simple des acides aminés sur une comète : la glycine (Elsila, Glavin, & Dworkin, 2009), ainsi que des molécules précurseurs comme la méthylamine et l'éthylamine. Bien que controversée car les grains ont pu évoluer chimiquement lors de l'impact avec l'aérogel, cette découverte a été depuis confirmée *in situ* par la sonde Rosetta grâce au spectromètre de masse ROSINA (Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis) (Altwegg et al., 2016). La sonde Rosetta a réalisé deux grandes premières technologiques en effectuant dans un premier temps en août 2014 un rendez-vous avec la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, puis en déposant le 12 novembre 2014 l'atterrisseur Philae sur cette dernière. L'observation du noyau de 67P/C-G (Figure 8) confirme que les noyaux cométaires sont des corps très sombres (albedo de 6.2 % à 550 nm (Ciarniello et al., 2015)), ce qui peut paraître paradoxal puisque les comètes sont principalement composées d'eau. Ce faible albedo serait expliqué par la présence en surface d'un mélange complexe de composés carbonés poly-aromatiques avec des minéraux (possiblement des alliages Fe-Ni et des sulfures de fer FeS), ainsi que plusieurs espèces contenant -COOH, NH₄⁺, CH₂/CH₃, -OH (Quirico et al., 2016). De petites zones de 0,5-1 m de diamètres ayant un albedo jusqu'à 10 fois plus élevé sont tout de même présentes à la surface, et sont associées à des zones riches en eau (Pommerol et al., 2015). D'autres résultats remarquables ont été apportés par la mission Rosetta, tels que la première détection cométaire par ROSINA de O₂ dans la coma, avec une moyenne de $3,80 \pm 0,85$ % par rapport à H₂O – qui pourrait avoir été incorporé au noyau pendant la formation de la comète – (Bieler et al., 2015), ou la présence d'un cycle de sublimation-recondensation de l'eau à la surface du noyau produit par la variation d'illumination du cycle jour/nuit de la comète (De Sanctis et al., 2015). Le spectromètre de masse COSAC présent à bord de l'atterrisseur Philae a pu analyser de la matière éjectée du noyau de la comète lors de l'atterrissage, et a ainsi détecté 16 molécules (tableau) (Goesmann et al., 2015). On y trouve des alcools, des carbonyles, des amines, des nitriles, des amides et des isocyanates.

³ Les récents résultats des analyses TOF-SIMS par l'instrument COSIMA de la sonde Rosetta de grains cométaires issus de la comète 67P/CG montrent qu'ils auraient une composition assez similaire à celle de la matière organique insoluble (IOM) des météorites, mais moins altérée car ils n'auraient pas subis les altérations subies par les météorites au sein des corps parents. (Fray et al., 2016)

Tableau 3 : molécules détectées dans le spectre de masse de l'instrument COSAC. Adapté de (Goesmann et al., 2015)

Nom	Formule	Fraction par
		rapport à l'eau (%)
Eau	H ₂ O	100
Méthane	CH ₄	0,5
Méthanenitrile (Cyanure d'hydrogène)	HCN	0,9
Monoxide de Carbone	CO	1,2
Méthylamine	CH ₃ NH ₂	0,6
Ethanenitrile (acétonitrile)	CH ₃ CN	0,3
Acide isocyanique	HNCO	0,3
Ethanal (acétaldéhyde)	CH ₃ CHO	0,5
Méthanamide (formamide)	HCONH ₂	1,8
Ethylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	0,3
Isocyanométhane (méthyl isocyanate)	CH ₃ NCO	1,3
Propanone (acétone)	CH ₃ COCH ₃	0,3
Propanal (propionaldéhyde)	C ₂ H ₅ CHO	0,1
Ethanamide (acétamide)	CH ₃ CONH ₂	0,7
2-Hydroxyéthanal (glycolaldéhyde)	CH ₂ OHCHO	0,4
1,2-Ethanediol (éthylène glycol)	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	0,2

D. Les astéroïdes

Les astéroïdes, comme les comètes, sont des petits corps du système solaire. On pense qu'ils se sont formés de la même manière que les comètes, par coalescence des grains au sein du disque protoplanétaire. Mais à la différence des comètes, les astéroïdes se seraient formés dans une région du disque plus proche du soleil, possiblement en deçà de la ligne de glace. En conséquence, les astéroïdes sont constitués principalement de métaux et de roches et peuvent contenir des phases aqueuses au sein du noyau, comme en témoigne la présence de certains minéraux ne pouvant se former que dans ces conditions (phyllosilicates) ((Rubin, Trigo-Rodríguez, Huber, & Wasson, 2007) par exemple). La majorité des astéroïdes orbitent dans la ceinture principale, située entre Mars et Jupiter. En fonction de leur taille, les astéroïdes peuvent être différenciés ou non différenciés. La différenciation est un processus qui apparaît lorsqu'un corps devient suffisamment massif et que son intérieur partiellement fondu se réorganise en différentes couches. Les éléments les plus denses forment alors un cœur tandis que les moins denses vont former un manteau. Les météorites sont des restes d'astéroïdes⁴ venus s'écraser sur Terre, comme a pu le confirmer la mission spatiale Hayabusa qui a ramené sur Terre des grains de poussière issus de l'astéroïde Itokawa. La comparaison entre l'analyse de ces grains et celle de météorites montre une descendance directe entre les chondrites ordinaires métamorphisées (Type LL) et ce type d'astéroïde (Type S) (Nakamura et al., 2011). Dès

⁴ Certaines sont suspectées d'être d'origine cométaire, comme la météorite d'Orgueil par exemple.

lors, on voit que l'analyse en laboratoire des météorites peut nous renseigner sur la composition des astéroïdes et donc sur les origines de notre système solaire.

La distinction entre comètes et astéroïdes n'est pas aussi tranchée qu'on a pu le penser par le passé. En effet, 11 corps intermédiaires ayant des caractéristiques dynamiques (i.e. orbitant dans la ceinture principale) et structurelles (noyau assez dense) d'astéroïdes mais ayant une activité semblable à celle d'une comète (formation d'une queue de poussière) ont été découverts. On les appelle astéroïdes actifs. Parmi les différentes explications de ce phénomène, la queue de poussière pourrait être due à l'impact d'un autre astéroïde (Jewitt, Weaver, Mutchler, Larson, & Agarwal, 2011), libérant de grandes quantités de poussières et de débris. Cependant, les mécanismes donnant naissance aux queues des astéroïdes actifs semblent différents selon les astéroïdes. Ces corps intermédiaires pourraient laisser penser qu'il existe une continuité entre comètes et astéroïdes.

Les missions Hayabusa 2 de la JAXA (partie le 3 décembre 2014) et OSIRIS-REx de la NASA (partie le 8 septembre 2016) doivent atteindre respectivement les astéroïdes (de type C, susceptible de contenir de la matière organique) (162173) Ryugu et (101955) Bennu en 2018, pour y prélever des échantillons et les ramener sur Terre en 2020 et 2023, respectivement. Ces deux missions devraient nous en apprendre plus sur la composition, la structure et l'origine de ces astéroïdes.

E. Les météorites

Il existe une grande variété de météorites, en fonction du corps parent dont elles sont issues et de son évolution au cours du temps (comme le métamorphisme et l'altération aqueuse). L'histoire qu'a vécu le corps parent détermine leur composition. Les météorites possèdent donc une classification en fonction de leur composition (et donc de leur origine) qui est résumée de manière simplifiée dans la Figure 11.

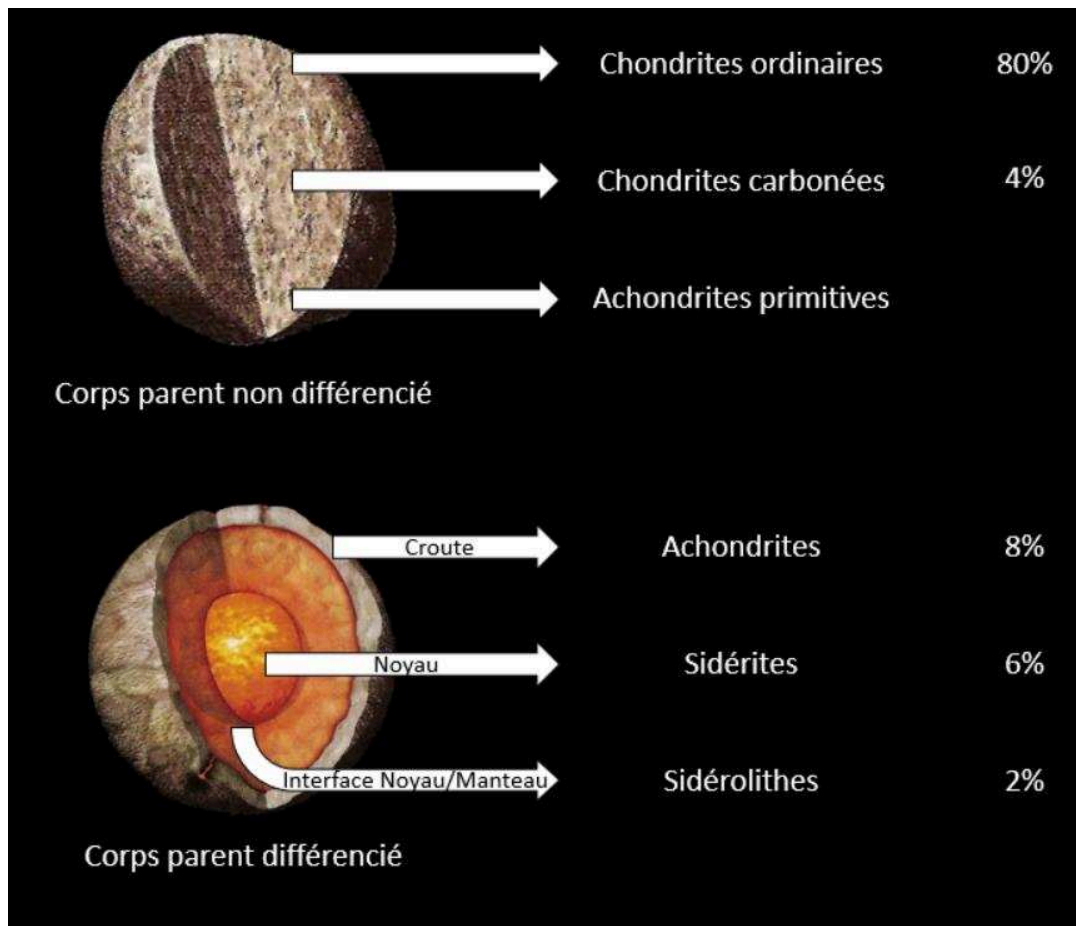


Figure 11 : Classification simplifiée des météorites, et pourcentage des chutes associées

Celles qui nous intéressent ici sont les Chondrites Carbonées (groupe C), car ce sont les plus primitives, c'est-à-dire celles qui ont subies le moins de transformation, ce qui peut permettre de faire des comparaisons directes avec les expériences sur les analogues en laboratoire. De plus, elles sont riches en composés organiques, ce qui est très intéressant d'un point de vue exobiologique : ces météorites ont pu contribuer fortement à l'apport exogène de matière organique sur la Terre au moment du bombardement tardif. Le matériau qui compose les chondrites carbonées est réparti en 3 :

- Les chondres, qui sont des inclusions de forme sphériques principalement composées de silicates (olivine et pyroxène), et se sont possiblement formées à partir de gouttes fondues dans l'espace avant leur incorporation dans les corps parents.
- Les inclusions réfractaires, riches en Calcium et en Aluminium (en anglais *Calcium-Aluminium-rich Inclusions*, abrégé CAI), qui sont considérées comme les matériaux les plus vieux du système solaire, s'étant formés à haute température (>1300 K) au tout début du refroidissement du disque protoplanétaire.

- La matrice interstitielle, matériau à grain fin entre les chondres et les inclusions réfractaires, formée à plus basse température. C'est dans cette matrice que se trouve la matière organique qui nous intéresse.

Les chondrites carbonées sont subdivisées en 8 groupes, nommés d'après un représentant caractéristique (sauf CH) :

- Les chondrites CI (type Ivuna) ont subi beaucoup d'altération aqueuse (groupe pétrologique 1). Elles ne contiennent pas de chondres ni de CAIs. Leur matrice est très riche en phyllosilicates et contient quelques fragments de magnétite (Fe_3O_4), sulfures (-S), sulfates ($-\text{SO}_4$) et carbonates ($-\text{CO}_3$). Elles sont considérées comme étant les plus primitives, de par leur composition proche de la photosphère solaire.
- Les chondrites CM (type Mighei) sont les plus abondantes parmi les chondrites carbonées. Elles ont été soumises à de l'altération aqueuse (groupes pétrologiques 1-2), mais en quantité variable (Rubin et al., 2007). Elles possèdent de petits chondres ($\sim 300\mu\text{m}$) et leurs CAIs ont été partiellement remplacés par des phyllosilicates. La plus célèbre des chondrites CM est la météorite de Murchison.
- Les chondrites CO (type Ornans) ont subies très peu d'altération (groupe pétrologique 3) et possèdent de petits chondres ($\sim 150\mu\text{m}$).
- Les chondrites CV (type Vigarano) se caractérisent par de gros chondres ($\sim 1\text{ mm}$) et une grande quantité de CAIs de grande taille. Elles sont également peu altérées (groupe pétrologique 3)
- Les chondrites CK (type Karoonda), comme les chondrites CV, ont de gros chondres (700-1000 μm). Elles sont également très pauvres en métal. La plupart des chondrites CK ont subi du métamorphisme (soit par élévation de la température au sein du corps parent, soit par impact) (groupes pétrologiques 4-6)
- Les chondrites CR (type Renazzo) ont subi de l'altération aqueuse (groupes pétrologiques 1-2) et contiennent des chondres riches en métaux, et relativement peu de CAIs. Elles possèdent une matrice très sombre, également riche en métaux.
- Les chondrites CH (pour High iron) sont abondantes en métal (jusqu'à 20% de Fe-Ni en volume), et très peu de matrice.
- Les chondrites CB (type Bencubbin) se distinguent très nettement des autres chondrites carbonées, de par leur très haute abondance en métaux (60-80 % en volume).

Le Tableau 4 résume les différents types de chondrites carbonées et leurs caractéristiques.

Tableau 4 : éléments caractéristiques des différents groupes de chondrites carbonées
adapté de (Weisberg, McCoy, & Krot, 2006)

groupe	membre caractéristique	abondance des chondrules (%vol)	diamètre moyen des chondrules (mm)	Abondance de la Matrice (%vol)	Abondance en métaux (%vol)	composés caractéristiques
CI	Ivuna	0	-	>99	0	Phyllosilicates, Magnétite
CM	Mighei	20	0,3	70	0,1	Phyllosilicates, Olivine
CO	Ornans	50	0,15	34	1-5	Olivine, Pyroxène, métaux, CAIs
CV	Vigarano	45	1	40	0-5	Olivines riches en fer, CAIs
CK	Karoonda	45	1	40	0-5	Olivine, CAIs
CR	Renazzo	50-60	0,7	30-50	5-8	Phyllosilicates, Olivine, Pyroxène, métaux
CB	Bencubbin	20-40	0,2 - 10	<<1	60-80	Pyroxène, métaux
CH		70	0,02	5	20	Pyroxène, métaux, Olivine

Une description très détaillée de la classification des météorites est faite dans (Weisberg et al., 2006).

Ce qui nous intéresse particulièrement ici est la matière organique que l'on trouve dans les chondrites carbonées, et qui est étudiée depuis les années 1950 (Hayes, 1967). C'est dans la matrice interstitielle que se trouve cette matière organique. Une première partie est dite insoluble (en anglais *Insoluble Organic Matter*, abrégé IOM), s'apparentant à du kérogène, constituée d'un mélange macromoléculaire complexe (i.e. de composés organiques de gros poids moléculaire) parfois appelé polymère organique, rendant comme son nom l'indique cette fraction insoluble dans tous les solvants organiques classiques. Cette IOM forme la quasi-totalité de la matière organique présente dans les chondrites de type CO, CV et CK, allant jusqu'à plus de 99% dans la météorite de Tagish Lake – de type C, elle n'appartient à aucun sous-groupe. A l'opposé, l'IOM peut ne représenter que ~70% de la matière organique (par exemple les chondrites CM de Murchison et Murray). On obtient cette IOM à partir de poudres de météorites, après des extractions par solvants répétées et une déminéralisation avec des acides hydrofluorique et hydrochlorique concentrés. Des analyses par combustion ont permis de déterminer des formules générales pour les météorites de Murchison et Tagish Lake : $C_{100}H_{70}N_3O_{12}S_2$ et $C_{100}H_{46}N_{10}O_{15}S_{4,5}$ respectivement. L'IOM est très difficile à caractériser,

puisqu'elle ne peut être analysée que par microscopie, spectroscopie RMN du solide, ou par des techniques très destructives (dégradation chimique, pyrolyse, combustion). Néanmoins, différentes études tendent à montrer qu'il s'agirait de macromolécules aromatiques condensées, hydroaromatiques et hétéroaromatiques contenant des groupements alkyl et des groupes fonctionnels tels que -OH et -COOH, et liées entre elles par des chaînes alkyl (Pizzarello, Cooper, & Flynn, 2006) (cf Figure 12). Le fait que l'IOM soit très résistante aux procédés violents de déminéralisation semble indiquer qu'au moins une partie de cette IOM est antérieure aux processus d'altération secondaires (altération aqueuse et métamorphisme) au sein des corps parents. A l'inverse, des analyses RMN et isotopiques sembleraient indiquer qu'une partie de l'IOM a été modifiée lors de ces processus secondaires (Le Guillou & Brearley, 2014).

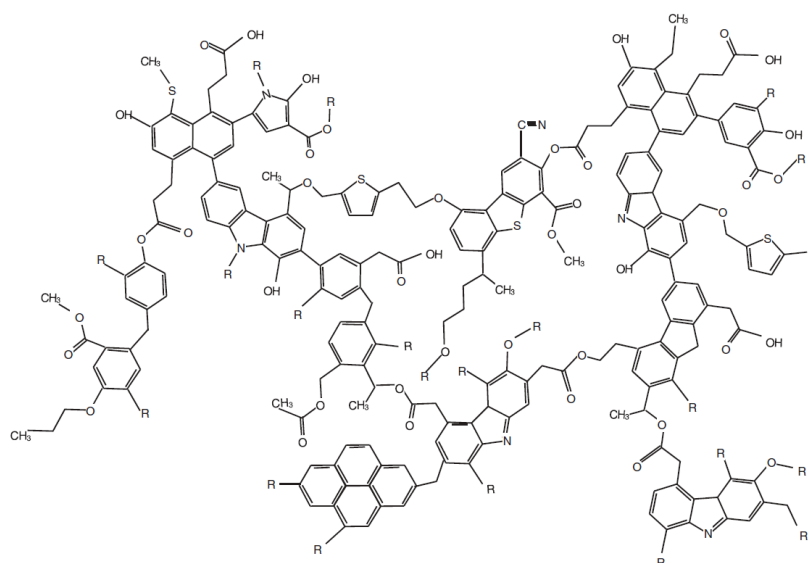


Figure 12 : modèle de la structure moléculaire de l'IOM de la météorite de Murchison. R remplace un groupe fonctionnel.
extrait de (Derenne & Robert, 2010)

La seconde partie de la matière organique est donc logiquement soluble (en anglais *Soluble Organic Matter*, abrégé SOM). On trouve de la SOM principalement dans les chondrites de type CI, CM ou CR. De nombreuses familles chimiques ont pu être détectées dans cette SOM : plus de 80 acides aminés (par exemple (Burton et al., 2014; Callahan, Martin, Burton, Glavin, & Dworkin, 2014; Cronin & Moore, 1971; Kvenvolden et al., 1970; Martins, Modica, Zanda, & d'Hendecourt, 2015) pour les CM, (Martins, Alexander, Orzechowska, Fogel, & Ehrenfreund, 2007) pour les CR, (Ehrenfreund, Glavin, Botta, Cooper, & Bada, 2001) pour les CI) dont 13 parmi les 22 acides aminés protéinogènes (glycine, alanine, serine, threonine, methionine, phenylalanine, tyrosine, proline, leucine, isoleucine, valine, acide aspartique, et acide glutamique), des acides hydroxylés (Peltzer & Bada, 1978; Pizzarello, Wang, & Chaban, 2010), des acides mono- et di-carboxyliques, des acides sulfoniques et phosphoniques, des iminoacides, des dicarboximides, des N-hétérocycles, des hydrocarbures

aliphatiques et aromatiques, des polyols, des alcools, des amines, des amides, des aldéhydes, des cétones, et même des bases azotées (Martins et al., 2008), qui sont des espèces que l'on retrouve dans l'ADN et l'ARN. Le Tableau 5 recense les différentes familles chimiques détectées dans les météorites de Murchison et Tagish Lake (CM2). Les acides aminés (molécules portant à la fois une fonction amine $-NH_2$ et acide carboxylique $-COOH$) étant les briques élémentaires des peptides, eux-mêmes éléments de base des protéines, ils ont un intérêt exobiologique certain. Ils ont donc logiquement été recherchés intensivement dans les chondrites carbonées. Une liste des acides aminés détectés (plus de 70) dans les météorites peut être trouvée dans Burton *et al* (Burton, Stern, Elsila, Glavin, & Dworkin, 2012).

Tableau 5 : Différents groupes chimiques détectés dans la SOM des météorites CM de Tagish Lake et Murchison adapté et complété à partir de (Pizzarello et al., 2006)

Groupe	Tagish Lake (CM2)		Murchison (CM2)	
	Concentration (ppm)	Composés identifiés	Concentration (ppm)	Composés identifiés
Hydrocarbures aliphatiques	5	12*	>35	140
Hydrocarbures aromatiques	≥ 1	13	15-28	87
Hydrocarbures polaires	n.d.	2*	<120	10*
Acides carboxyliques	40	7	>300	48*
Acides aminés	<0,1	4	60	74*
Acides hydroxylés	n.d.	0	15	7
Acides dicarboxyliques	17,5	18*	>30	17*
Dicarboximides	5,5	9	>50	2
Pyridine-acides carboxyliques	7,5	7	>7	7
Acides sulfoniques	≥ 20	1	67	4
Acides phosphoniques	n.d.	n.d.	2	4
N-hétérocycles	n.d.	n.d.	7	31
Amines	<0,1	3	13	20
Amides	<0,1	1	n.d.	27*
Polyols	n.d.	n.d.	30	19
Acides iminés	n.d.	n.d.	n.d.	10
Bases azotées	n.d.	n.d.	n.d.	2

*Le groupe concerné contient significativement plus d'espèces que celles identifiées

L'origine extraterrestre des acides aminés détectés dans les météorites – qui a été souvent débattue par le passé – est garantie par le mélange en grande majorité racémique et leur enrichissement isotopique, puisqu'ils ont des valeurs δD , $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ significativement supérieures à leurs équivalents terrestres (Pizzarello, Feng, Epstein, & Cronin, 1994). Les météorites ayant subi plus d'altération aqueuse semblent avoir une abondance plus faible en acides aminés et une distribution moins complexe (Glavin, Callahan, Dworkin, & Elsila, 2010). Il a donc été suggéré que l'altération

aqueuse prolongée au sein du corps parent pourrait diminuer la quantité d'acides aminés par oxydation chimique pour former les hydroxyacides correspondants.

La majorité des acides aminés détectés dans les météorites sont chiraux, et sont essentiellement présents sous forme de mélange racémique. Cela est attendu pour une espèce produite par des processus abiotiques. Nous rappelons ici que dans le monde du vivant, à de rares exceptions près, les acides aminés chiraux ne sont présents que sous leur forme lévogyre (L). La raison de l'homochiralité du vivant demeure un grand mystère. Il se pourrait néanmoins que les acides aminés des météorites nous donnent des pistes à ce sujet. En effet, par des techniques de chromatographie chirale en phase gaz, des excès énantiomériques L allant jusqu'à 15,2% pour l'isovaline ont été détectés pour certains acides aminés chiraux dans les météorites (Engel & Macko, 1997; Glavin & Dworkin, 2009; Pizzarello, Zolensky, & Turk, 2003). Nous verrons plus loin que l'irradiation par de la lumière polarisée circulaire (en anglais *Circularly Polarized Light*, abrégé CPL) peut induire un faible excès énantiomérique d'acides aminés. Cependant, ce processus ne peut expliquer seul un excès énantiomérique de 15%. Le fait que des excès énantiomériques plus importants ont été détectés dans des météorites ayant subi plus d'altération aqueuse laisse à penser que l'altération aqueuse permettrait d'amplifier un excès énantiomérique préexistant (Glavin et al., 2010). Le mécanisme exact qui produirait cette amplification reste inconnu.

Enfin, des analyses non-ciblées de spectrométries de masse à très haute résolution (en anglais, *Very High Resolution Mass Spectrometry*, abrégé VHRMS) par résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) de la SOM de la météorite de Murchison ont révélé plusieurs milliers de molécules différentes (Schmitt-Kopplin et al., 2010), laissant penser que les analyses ciblées (d'acides aminés par exemple) sous-estiment grandement la diversité moléculaire présente au sein de cette matière organique.

La question du lien génétique entre la SOM et l'IOM des météorites est très débattue. Il a été par exemple suggéré que l'IOM pourrait libérer de la matière organique soluble lors de l'altération aqueuse (Yabuta, Williams, Cody, Alexander, & Pizzarello, 2007). Mais cela ne permet pas d'expliquer toute la variété des molécules présentes dans la SOM. Nous verrons qu'une partie des résultats décrits dans cette thèse pourrait suggérer à l'inverse que l'irradiation de la matière organique soluble pourrait mener vers la formation d'IOM.

Après ce tour d'horizon de la matière organique et de son évolution tout au long de son trajet depuis les grains interstellaires jusqu'aux comètes et météorites, nous allons maintenant nous intéresser aux expériences de laboratoire qui cherchent à reproduire cette évolution de la matière organique pour mieux comprendre les processus chimiques impliqués.

II. Expériences de laboratoire sur les glaces interstellaires

Dans cette deuxième partie bibliographique, nous allons dresser un panorama des différentes expériences effectuées en laboratoire qui visent à mieux comprendre la chimie des glaces interstellaires grâce à des expériences de simulation menées sur des analogues de glaces. Nous discuterons les différentes approches analytiques utilisées pour étudier ces analogues de glaces afin de mieux situer le cadre dans lequel s'inscrit le travail mené pendant cette thèse.

On peut noter qu'il existe également certaines expériences de simulation visant à comprendre la chimie dans certains environnements astrophysiques qui utilisent l'espace comme laboratoire, afin d'obtenir des conditions de radiation et de micropesanteur qu'on ne peut reproduire aisément sur Terre. On peut ainsi citer par exemple les projets EXPOSE (Cottin et al., 2015) et Oreocube (Elsaesser et al., 2014) qui constituent des plateformes d'irradiation à l'extérieur de la Station Spatiale Internationale (ISS), ou les expériences réalisées sur la plateforme EURECA (Greenberg et al., 1995). Nous ne développerons pas ici sur ce sujet.

A. Formation des résidus

Nous avons vu dans la première partie que les glaces interstellaires se forment à la surface de grains dans les nuages moléculaires denses, à des températures de l'ordre de 10-20 K. Afin de reproduire au mieux ces glaces en laboratoire, le protocole standard utilisé depuis les années 1970, développé par Jerome Mayo Greenberg (Greenberg, Yencha, Corbett, & Frisch, 1972), consiste à condenser sur un substrat refroidi à basse température (10-77 K selon le fluide utilisé pour le cryostat, hélium ou azote) dans une enceinte sous vide un mélange de gaz représentatif des espèces observées dans les glaces interstellaires (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , par exemple). Le substrat peut être choisi pour ses propriétés optiques et de non-réactivité avec la glace si l'on s'intéresse uniquement à la chimie au sein de la glace (Au , MgF_2 ou ZnSe par exemple), ou il peut avoir au contraire un intérêt en lui-même si l'on cherche à étudier l'interaction de la glace avec ce substrat (Silicates ou graphite, par exemple (Dulieu et al., 2013; Noble, Congiu, Dulieu, & Fraser, 2012)). Les différents processus énergétiques que l'on retrouve dans les milieux astrophysiques peuvent alors être simulés sur ces glaces pour étudier leur évolution chimique. Il peut s'agir d'irradiation UV ((Bernstein, Sandford, Allamandola, Chang, & Scharberg, 1995; Briggs et al., 1992; Danger, Bossa, et al., 2011; Greenberg et al., 1972; Lee, Kim, Moon, Minh, & Kang, 2009; Muñoz Caro & Schutte, 2003; Öberg et al., 2009) par exemple), de bombardement par des protons ou des ions pour simuler le rayonnement cosmique (Andrade et al., 2014; Baratta et al., 2015; Gerakines, Moore, & Hudson, 2004), ou simplement du réchauffement de la glace (Theulé et al., 2013) mimant la chaleur de l'étoile sur la partie interne du disque protoplanétaire par exemple. La méthode généralement utilisée pour contrôler *in situ* la composition

de la glace et son évolution est la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). La Figure 13 montre un exemple d'enceinte conçue pour former et irradier des analogues de glaces interstellaires.

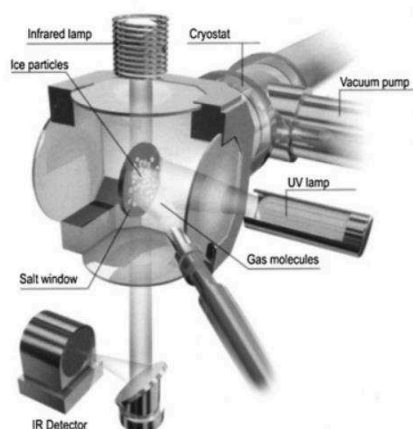


Figure 13 : Schéma de principe d'une enceinte permettant de former et d'irradier des analogues de glaces interstellaires.
Extrait de (Evans, Meinert, Giri, Goesmann, & Meierhenrich, 2012)

Les choix de composition de la glace initiale et des processus énergétiques étudiés ont tous vocation à être représentatifs, mais toujours de manière simplifiée, de certains environnements astrophysiques. Néanmoins, on peut discerner deux approches différentes dans l'étude des analogues de glaces interstellaires :

- Les études mécanistiques, dont l'objectif est d'étudier un mécanisme spécifique, lié à la formation d'une molécule (par réaction de recombinaison radicalaire, par réaction radical-neutre, ou par réaction neutre-neutre), la désorption d'une molécule, ou sa photodissociation par un processus énergétique. Les glaces utilisées pour ces études sont généralement très simplifiées (i.e. contiennent une seule espèce, ou les réactifs spécifiques au mécanisme réactionnel étudié) et leur analogie à un environnement astrophysique est en contrepartie limitée.
- Les études globales, qui à l'inverse essaient de reproduire de manière plus fidèle (mais toujours simplifiée) des glaces interstellaires dans un environnement astrophysique donné, cherchent à caractériser les produits formés dans ces glaces lorsqu'elles sont soumises à un ou plusieurs processus énergétiques ou thermiques, et à comparer ces produits aux molécules détectées dans les objets naturels pour mieux comprendre leur évolution chimique.

Les deux approches sont bien entendu complémentaires, et nous verrons qu'elles ont toutes les deux été utilisées dans cette thèse.

B. Evolution des résidus

Les mélanges utilisés pour ce genre d'étude utilisent en général au moins trois espèces parmi les plus abondantes détectées dans les glaces interstellaires (cf Figure 6). On peut commencer par regarder les études qui ont été faites sur la formation même de ces espèces, que l'on peut qualifier de première génération, car ce sont les premières qui se forment à la surface des grains dans les nuages moléculaires denses.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, l'espèce majoritaire des glaces interstellaires est H_2O . Plusieurs voies de formation de H_2O dans les nuages moléculaires denses à la surface des grains ont été étudiées en laboratoire, en déposant soit des atomes d'oxygène et de deutérium sur un substrat de glace d'eau poreuse à 10 K (Dulieu et al., 2010), soit des atomes d'hydrogène et de deutérium sur une glace de O_2 entre 12 et 28 K (Ioppolo, Cuppen, Romanzin, van Dishoeck, & Linnartz, 2008), menant à la formation de H_2O , HDO ou D_2O , par hydrogénation de O ou de O_2 .

De même, la formation du méthanol (CH_3OH) et du formaldéhyde (H_2CO) par hydrogénation du CO a été étudiée en déposant des atomes d'hydrogène sur des glaces de CO à des températures inférieures à 20 K (Fuchs et al., 2009; Watanabe, Nagaoka, Shiraki, & Kouchi, 2004).

Quant à la formation du CO_2 , la réaction de CO avec le radical OH a été étudiée par bombardement d'hydrogène atomique sur une glace $\text{CO}:\text{O}_2$ entre 10 et 20 K (Ioppolo, van Boheemen, Cuppen, van Dishoeck, & Linnartz, 2011; Noble, Dulieu, Congiu, & Fraser, 2011), ou directement en co-déposant sur un substrat à 20 K CO et OH (Oba, Watanabe, Kouchi, Hama, & Pirronello, 2010). D'autres chemins réactionnels non énergétiques ont été explorés, tels que $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ (Raut & Baragiola, 2011) et $\text{H}_2\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Minissale et al., 2015). La Figure 14 résume différents chemins réactionnels possibles de formation de ces espèces de première génération dans les glaces interstellaires.

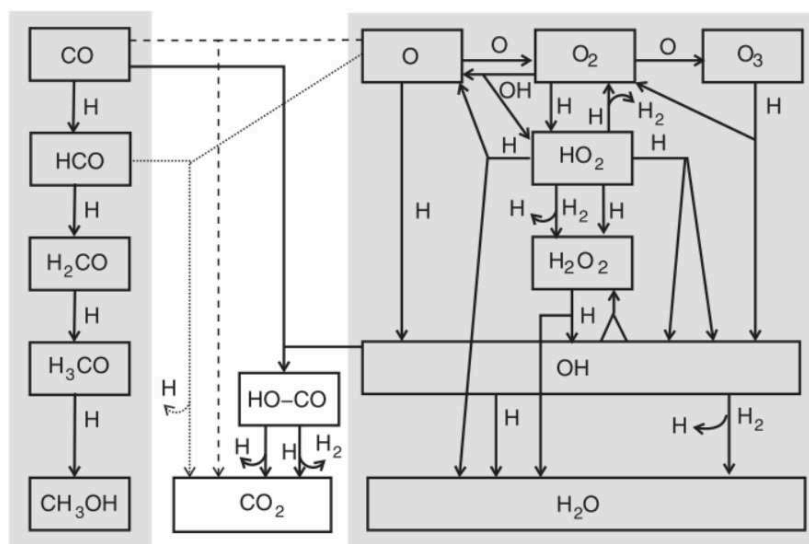


Figure 14 : chemins réactionnels à la surface des grains menant à la formation de plusieurs espèces détectées dans les glaces interstellaires (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , H_2CO). N'inclue pas les réactions par photolyse UV.
Extrait de (Ioppolo et al., 2011)

La formation de l'ammoniac NH_3 par hydrogénations successives d'atomes d'azotes à la surface du grain a été étudiée en co-déposant des atomes H et N dans une matrice de N_2 à 10 K (Hidaka, Watanabe, Kouchi, & Watanabe, 2011), mais aussi dans un environnement plus pertinent d'un point de vue astrophysique contenant également CO ou H_2O (Fedoseev, Ioppolo, Zhao, Lamberts, & Linnartz, 2015).

Les études mentionnées ci-dessus décrivent toutes des réactions non énergétiques faisant intervenir des radicaux libres, n'ayant pas de barrière d'activation, ou une barrière d'activation très faible (pouvant être franchie par effet tunnel). Mais ces molécules peuvent également être formées par des processus énergétiques (irradiation UV ou rayons cosmiques). Les rayons cosmiques pénètrent à l'intérieur des nuages moléculaires denses, et même si ce n'est pas le cas des photons UV, ils jouent un rôle important sur la photochimie en périphérie du disque protoplanétaire (voire à l'intérieur si l'on considère l'émission de photons UV lors de la désexcitation de H_2 excité par des rayons cosmiques). De nombreux travaux ont exploré ces possibilités. Par exemple, CO_2 , H_2CO et CH_3OH ont été formés par photolyse UV (Schutte, Gerakines, Geballe, van Dishoeck, & Greenberg, 1996), bombardement de protons (Hudson, 1999) ou d'électrons (Yamamoto, Beniya, Mukai, Yamashita, & Yoshinobu, 2004) de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$, ainsi que par photolyse UV de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ (Martín-Doménech, Muñoz Caro, & Cruz-Díaz, 2016). CO et CO_2 ont également été obtenus par bombardement d'ions He^+ de grains de carbone hydrogéné recouvert de glace d'eau (Mennella, Palumbo, & Baratta, 2004). On peut également citer l'étude de la formation de OCN^- par irradiation UV de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{NH}_3$ (van Broekhuizen, Keane, & Schutte, 2004).

1. Analyses ciblées

Dans le cadre d'une étude globale, toutes ces molécules « primitives » et quelques autres servent de point de départ, de glaces primitives dont on va chercher à suivre l'évolution lorsqu'elles sont soumises à des processus énergétiques et thermiques, comme c'est le cas au cours des différentes phases de formation du système solaire. Concrètement, les expériences se passent de cette manière : la glace est soumise soit à de l'irradiation UV soit à un bombardement de particules simulant les rayons cosmiques (atome, électron, ion), formant de nouvelles molécules provenant de la photodissociation d'une partie des réactifs initiaux. Dans un deuxième temps, elle est réchauffée. Une grande partie des molécules formées (ainsi que les espèces de la glace initiale) subliment, et de nouvelles molécules peuvent se former grâce à la mobilité et réactivité accrues lors du réchauffement. Il reste alors à la surface un résidu réfractaire organique. On cherche alors à caractériser le mieux possible ce résidu. Pour cela la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet en général de discerner différents groupements fonctionnels et d'identifier certaines molécules, mais cette technique est souvent insuffisante à cause de sa limite de détection ne révélant pas toutes les molécules, et du recouvrement des bandes dans des mélanges complexes rendant les identifications difficiles. Néanmoins, les premières analyses infrarouges de résidus issus de glaces contenant H_2O , NH_3 , CO , CH_3OH avaient déjà montré la présence de groupes fonctionnels tels que des groupes amines ($-\text{NH}_2$) et carboxyliques ($-\text{COOH}$) (Hagen, Allamandola, & Greenberg, 1979), nitriles ($-\text{CN}$), carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et hydroxyles ($-\text{OH}$) (Allamandola, Sandford, & Valero, 1988).

L'utilisation de la chromatographie en phase liquide (LCMS) ou gazeuse (GCMS) couplée à la spectrométrie de masse permet de détecter plus précisément des molécules au sein du résidu. Briggs (Briggs et al., 1992) détecte ainsi par exemple par GCMS des acides hydroxylés, du glycérol, de l'urée, de la glycine et de l'hexaméthylène tétramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT), en irradiant une glace contenant H_2O , NH_3 , CO . En effet, le HMT semble constituer la majeure partie du résidu et est clairement identifiable (cf Figure 15) par FTIR dans des résidus issus de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}$ (Bernstein et al., 1995) et $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2$ (Muñoz Caro & Schutte, 2003), accompagné d'amides, d'esters, d'acides carboxyliques, de cétones, d'alcools et de polyoxyméthylène ($(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$, POM). Le HMT est donc soupçonné d'avoir une place importante dans les glaces interstellaires et par extension dans les comètes. Il a été montré que sa formation, à des températures supérieures à 290 K, découle d'un processus purement thermique (Vinogradoff et al., 2013).

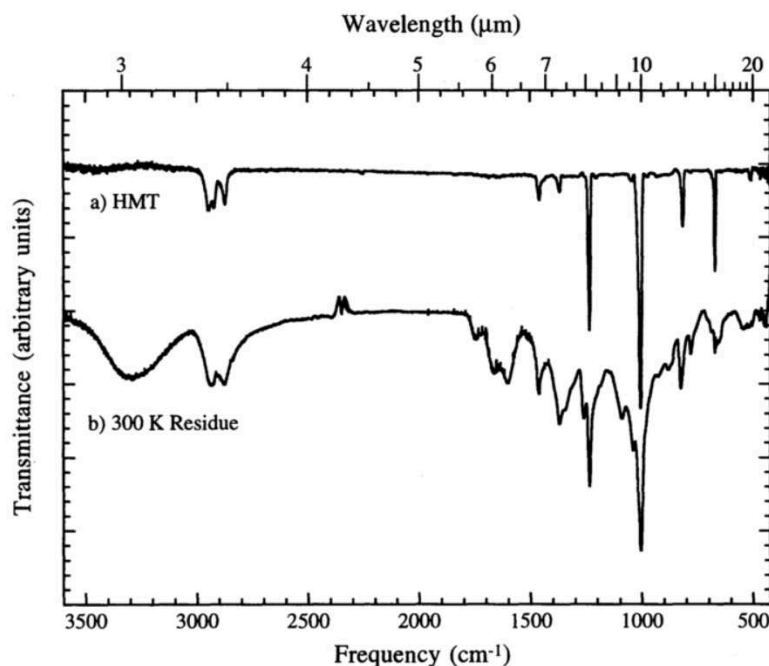


Figure 15 : Spectres IR en transmittance de (a) HMT à 300 K, et (b) du résidu issu de la photolyse d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}$ (10:5:1:1) réchauffé à 300 K. Extrait de (Bernstein et al., 1995)

Certaines molécules sont particulièrement recherchées au sein des résidus car elles ont un intérêt prébiotique. C'est par exemple le cas des acides aminés, unité de base des protéines, détectés dans les météorites et depuis peu dans les comètes (cf première partie). La méthode utilisée pour détecter la présence d'acides aminés dans les résidus est la même que celle appliquée pour analyser les acides aminés dans les météorites. Cette méthode consiste en une extraction par hydrolyse acide (HCl 6 M pendant 24h à 100°C) suivie d'une dérivation (au MTBSTFA par exemple), qui permet de détecter les acides aminés par GCMS. L'effet de l'hydrolyse acide est discuté. En effet, cette dernière augmente drastiquement la quantité d'acides aminés détectés, ce qui paraît être une bonne chose, mais il se pourrait qu'une partie des acides aminés détectés soit formée lors de l'hydrolyse acide à partir de précurseurs présents dans le résidu. Néanmoins, des acides aminés ont été détectés sans avoir recours à l'hydrolyse acide à partir d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{CH}_4$ (Nuevo, Auger, Blanot, & D'Hendecourt, 2008). Avec l'amélioration de la sensibilité des GCMS au cours du temps, Munoz Caro *et al.* (Muñoz Caro et al., 2002) ont détecté 16 acides aminés, dont 6 protéinogènes, après irradiation d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2$. Plus récemment, l'analyse par GC bidimensionnelle (GCxGC-TOFMS) couplée à un TOF-MS d'un résidu issu d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ a permis de détecter 20 acides aminés et 6 acides diaminés (Meinert, Filippi, De Marcellus, Le Sergeant D'Hendecourt, & Meierhenrich, 2012). Les acides aminés détectés dans ces études sont racémiques.

Des études récentes (de Marcellus, Meinert, et al., 2011; Meinert et al., 2011; Nuevo et al., 2007) ont montré que l'irradiation par de la lumière UV polarisée circulairement (CPL) (produite par un synchrotron) de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ permet de former un léger excès énantiomérique (jusqu'à

1,34% pour l'alanine) d'acides aminés, soit par photolyse énantiosélective, soit par photosynthèse asymétrique. Cet excès énantiomérique est détecté par GCMS grâce à une colonne chromatographique chirale. On trouve de la lumière polarisée dans certaines régions du milieu interstellaire, qui pourraient donc être à l'origine d'un léger excès énantiomérique d'acides aminés chiraux, qui aurait ensuite pu être amplifié (Glavin et al., 2010) (par un mécanisme inconnu) pour mener aux excès détectés dans les météorites (Engel & Macko, 1997; Glavin & Dworkin, 2009; Pizzarello et al., 2003), et à terme à l'homochiralité du vivant sur Terre.

Une autre source d'énergie qui n'a pas encore été abordée ici a été envisagée pour la formation d'acides aminés. Il s'agit de la synthèse par choc. En effet, les impacts d'astéroïdes et de comètes soit entre eux soit sur une surface planétaire produisent beaucoup d'énergie, qui peut mener à la formation de molécules organiques complexes. Cela a été étudié en projetant contre une cible à $7,15 \text{ km.s}^{-1}$ une glace contenant CH_3OH , CO_2 , NH_4OH (NH_3 à 28% dissout dans H_2O). Les analyses GCMS (après hydrolyse acide et dérivation) du résidu montrent la présence d'alanine (racémique), d'acide α -aminoisobutyrique (AIB) et d'isovaline, trois acides aminés (Martins, Price, Goldman, Sephton, & Burchell, 2013).

Les acides aminés sont certainement les molécules les plus étudiées parmi celles qui ont un intérêt prébiotique, mais ce ne sont pas les seules. C'est aussi le cas des bases azotées, qui sont les briques élémentaires de l'ARN et de l'ADN, et qui ont comme les acides aminés été détectées dans des météorites (voir p.34). Trois bases azotées, l'uracile, la cytosine et la thymine (en quantité plus faible) ont été détectées par LCMS et GCMS lors de l'analyse de résidus issus de glaces H_2O :Pyrimidine ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) (Nuevo, Milam, Sandford, Elsila, & Dworkin, 2009), NH_3 :Pyrimidine, H_2O : NH_3 :Pyrimidine (Nuevo, Milam, & Sandford, 2012), CH_3OH :Pyrimidine, H_2O : CH_3OH :Pyrimidine, CH_4 :pyrimidine, H_2O : CH_4 :pyrimidine (Materese, Nuevo, Bera, Lee, & Sandford, 2013), H_2O : CH_3OH : NH_3 :Pyrimidine et H_2O : CH_3OH : CH_4 : NH_3 :Pyrimidine (Nuevo, Materese, & Sandford, 2014).

Des sucres tels que le ribose, le glycéraldéhyde et le glycolaldéhyde (molécule apparentée aux oses) ont pour la première fois été détectés par GCxGC-TOFMS lors de l'analyse de résidus issus de glaces H_2O : CH_3OH : NH_3 (de Marcellus et al., 2015; Meinert et al., 2016).

D'autres molécules d'intérêt prébiotique ont été détectées par GCMS dans des résidus issus d'analogues de glaces (H_2O : CH_3OH : NH_3), telles que l'hydantoïne ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) (de Marcellus, Bertrand, Nuevo, Westall, & Le Sergeant d'Hendecourt, 2011), l'urée (NH_2CONH_2), l'acide glycolique (HOCH_2COOH) et le glycérol ($\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) (Nuevo, Bredehöft, Meierhenrich, D'Hendecourt, & Thiemann, 2010).

Les analyses présentées jusqu'ici montrent déjà qu'une grande variété de molécules se trouve dans les résidus d'analogues de glaces interstellaires. Cependant, la plupart d'entre elles sont des analyses ciblées visant à détecter la présence ou l'absence d'une certaine catégorie de molécules et sont optimisées pour cela, que ce soit dans le choix de la colonne chromatographique, du programme de température de la colonne, ou dans la méthode d'extraction comme l'hydrolyse acide ciblant spécifiquement les acides aminés par exemple. Ces analyses sont donc pertinentes lorsqu'on a une idée *a priori* des molécules que l'on recherche dans le résidu. Mais pour appréhender la réelle diversité des molécules présentes dans le résidu, il faut utiliser une autre approche, qui ne biaise pas l'analyse en faveur d'un groupe de molécules. La spectrométrie de masse à très haute résolution (*Very High Resolution Mass Spectrometry* en anglais, abrégé VHRMS) permet une telle approche.

2. Analyses non ciblées (VHRMS)

Les instruments permettant de faire de la VHRMS sont la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique ionique (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* en anglais, abrégé FTICR/MS) et l'Orbitrap (FT-Orbitrap). Le fonctionnement de l'Orbitrap sera détaillé dans la partie expérimentale. Ces instruments ont une résolution si grande (> 100000) qu'ils permettent d'associer chaque pic à une formule brute unique, ce qui s'avère particulièrement utile pour analyser des mélanges complexes de molécules, tels que les résidus réfractaires organiques issus de l'irradiation d'analogues de glaces interstellaires ou cométaires. Le seul prérequis pour détecter une molécule est qu'elle soit ionisable, il n'y a pas de biais envers un certain groupe de molécules comme on peut l'avoir avec la préparation de l'échantillon (hydrolyse acide, dérivation) nécessaire pour les analyses ciblées par GCMS ou LCMS. Ainsi, les premières analyses par FT-Orbitrap de résidus issus de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ a montré la présence de plusieurs milliers de molécules différentes contenant C, H, O et N, ayant des masses allant jusqu'à 4000 Da (cf Figure 16) (Danger, Orthous-Daunay, et al., 2013), qui n'est pas sans rappeler la très grande diversité (plusieurs dizaines de milliers) de molécules détectées par FTICR/MS dans la SOM de la météorite de Murchison (Schmitt-Kopplin et al., 2010). Le défi soulevé par ces analyses consiste à comprendre quelles sont ces milliers de molécules, puisque la VHRMS permet de remonter à la formule brute de chacune de ces molécules, mais ne donne a priori pas d'information sur leur structure. Afin de pouvoir interpréter cette grande quantité de données apportée par la VHRMS, plusieurs méthodes de représentation des données ont été développées.

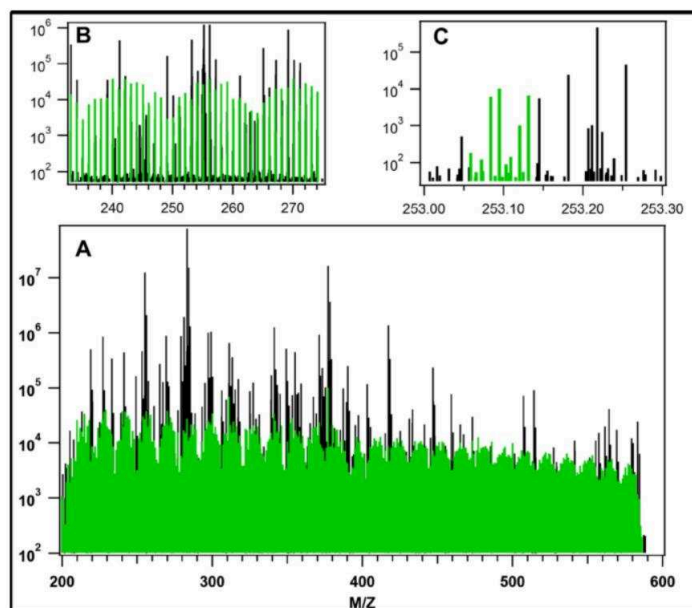


Figure 16 : Exemple de spectre de masse obtenu par FT-Orbitrap (ici en mode d'ionisation négative par électronébulisation (ESI)) d'un résidu issu d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (3:1:1). Les encarts B et C montrent des zooms de ce spectre. Les pics affichés en vert appartiennent au résidu, ceux en noir correspondent à de la contamination. Extrait de (Danger, Orthous-Daunay, et al., 2013).

La représentation MDvEM (*Mass Defect vs. Exact Mass*), adaptée des diagrammes de Kendrick, en est une que nous allons présenter ici. Le défaut de masse M_d (*Mass Defect*) d'un ion est défini comme étant la masse exacte M_e (*Exact Mass*) de cet ion moins l'entier M le plus proche.

$$M_d = M_e - M$$

Selon la nature des atomes présents dans notre résidu, le défaut de masse est donc un nombre décimal compris entre -0,5 et 0,5. Un diagramme MDvEM représente donc le défaut de masse en fonction de la masse exacte, au dépend de l'intensité (qui peut être représentée par un gradient de couleur). Dans cette représentation, chaque groupe fonctionnel correspond à un vecteur (i.e. un défaut de masse et une masse précise, par exemple $M_d = 0,01565$ et $M_e = 14,01565$ pour CH_2). Ainsi, une suite de molécules séparées par un même fragment forme une ligne de points espacés régulièrement dans la direction du vecteur correspondant à ce fragment. Cela permet de repérer des groupes moléculaires qui se répètent, et donc *a fortiori* des polymères. De plus, si l'on compare deux résidus formés dans les mêmes conditions, mais dont l'un des deux a été obtenu à partir de molécules marquées au ^{13}C , on observe une augmentation de la pente moyenne dans le diagramme MDvEM. En effet, chaque atome ^{12}C ($M_e=12,0000$; $M_d=0$) remplacé par un atome ^{13}C ($M_e=13,0034$; $M_d=+0,0034$) dans une molécule du résidu déplace le point correspondant dans le diagramme MDvEM de (+0,0034 ; +1,0034). Le nombre d'atomes de carbone par molécule augmentant avec la masse, cela se traduit donc par une augmentation de la pente moyenne dans le diagramme MDvEM. Cette méthode permet de discerner les ions provenant effectivement du résidu des contaminations

(cf Figure 17). L'exploitation de cette pente permet également d'estimer la composition élémentaire du résidu ($H/C=1,5$; $N/C=0,4$; $O/C=0,4$ pour un résidu issu d'une glace $H_2O:CH_3OH:NH_3$ (3:1:1) irradiée pendant 44h (Danger, Orthous-Daunay, et al., 2013)). Le fait que les rapports N/C et O/C soient égaux dans le résidu alors qu'il y a 4 fois plus d'O que de N dans la glace initiale montre que N est incorporé plus efficacement dans le résidu, là où O est en partie perdu pendant la synthèse, possiblement par l'intermédiaire de désorption d'espèces telles que H_2O , CO , O_2 ou CO_2 pendant le réchauffement à 300 K. Ce résultat se retrouve dans des analyses XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) de résidus de glaces $H_2O:CH_3OH:CO:NH_3$ (100:50:1:1) ($N/C \in [0,11-0,28]$; $O/C \in [0,43-0,61]$) (Nuevo et al., 2011). Comparées aux compositions élémentaires trouvées pour la SOM de la météorite de Murchison (Analyses FTICR : $H/C=1,55$; $N/C=0,03$; $O/C=0,2$ (Schmitt-Kopplin et al., 2010)) et des particules de la comète Wild 2 (Analyses XANES : $N/C \in [0,07-0,24]$; $O/C \in [0,11-0,67]$ (Cody et al., 2008)), il apparaît que ces résidus sont plus riches en hétéroatomes que la matière extraterrestre. Dans le cas du mélange $H_2O:CH_3OH:NH_3$ (3:1:1), la surabondance en N des molécules du résidu est cohérente avec le fait que NH_3 est introduit dans le mélange dans des quantités supérieures à celles observées dans le milieu interstellaire. Dans le cas du mélange $H_2O:CH_3OH:CO:NH_3$ (100:50:1:1), Nuevo *et al* explique que le manque d'espèces telles que CO_2 , HCN , CH_4 ou des PAH dans la glace initiale pourrait expliquer les différences de rapports N/C et O/C .

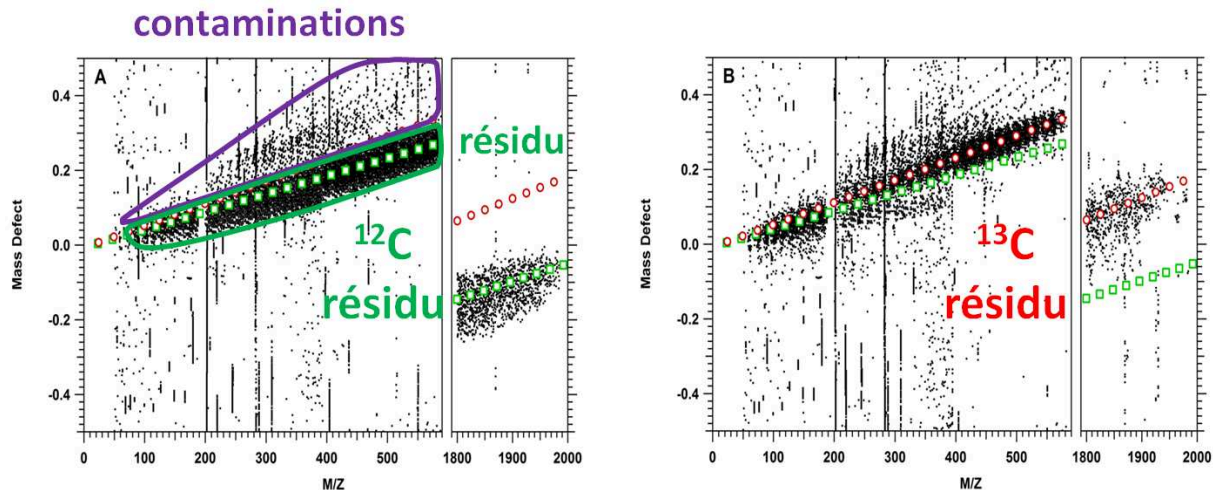


Figure 17 : diagrammes MDvEM correspondant aux spectres de masse de (A) un résidu issu d'une glace $H_2O:^{12}CH_3OH:NH_3$, et (B) un résidu issu d'une glace $H_2O:^{13}CH_3OH:NH_3$ analysés en mode d'ionisation négatif (ESI). La pente moyenne des ions appartenant au résidu ^{13}C (carrés verts) augmente par rapport à celle des ions appartenant au résidu ^{12}C (ronds rouges). Il est ainsi possible de discerner facilement les contaminations des ions du résidu. Adapté de (Danger, Orthous-Daunay, et al., 2013)

Les diagrammes de Van Krevelen sont une autre représentation des données, souvent utilisée de pair avec les diagrammes MDvEM (ou de Kendrick), particulièrement adaptée à l'analyse de matière organique. Développés par Dirk Willem van Krevelen dans les années 1950 pour analyser l'origine et la maturité des kérogènes et des pétroles (Van Krevelen, 1950). Une fois que chaque pic a été associé

à une formule stœchiométrique par un programme informatique (logiciel Attibutor, cf annexe p.177), les rapports H/C et O/C sont calculés pour chaque molécule et placés dans un diagramme H/C en fonction de O/C appelé diagramme de van Krevelen. L'organisation des points dans ce diagramme permet de déduire des informations sur un échantillon et de discerner les différences entre les échantillons (initialement différents types de charbons ou de pétroles). L'utilisation de ces diagrammes de van Krevelen dans le cadre de l'analyse des charbons et pétroles a été étendue à trois dimensions en rajoutant la dimension N/C (Wu, Rodgers, & Marshall, 2004). Ces diagrammes de van Krevelen ont également été utilisés pour analyser les données FTICR/MS d'échantillons de matière organique naturelle présente dans des marais, dans des lacs ou dans les sols (Hockaday, Purcell, Marshall, Baldock, & Hatcher, 2009; Ohno, He, Sleighter, Honeycutt, & Hatcher, 2010; Sleighter & Hatcher, 2007). Dans le cadre de ces études, Les diagrammes de van Krevelen sont divisés en zones qui correspondent à différentes familles de molécules, telles que les lipides, les protéines, les lignines ou les tanins, qui permettent de classer les différents composants de chaque échantillon et leur abondance (cf Figure 18).

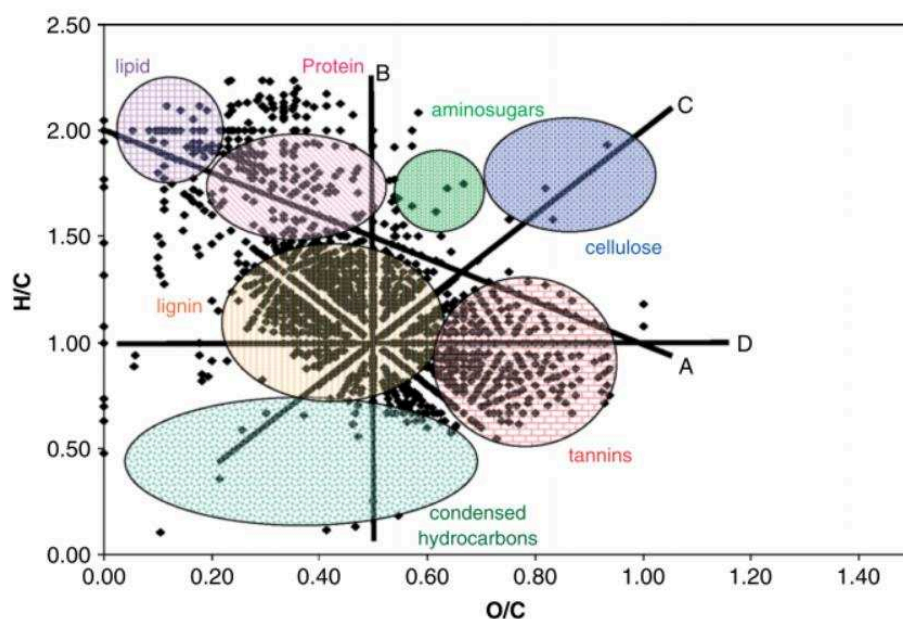


Figure 18 : Exemple de diagramme de van Krevelen H/C en fonction de O/C de matière organique naturelle issue d'un marais, avec les différentes zones associées aux familles de molécules. Les lignes qui apparaissent dans le diagramme correspondent aux réactions chimiques suivantes : (A) méthylation/déméthylation, ou allongement de chaîne alkyl (B) hydrogénation/déshydrogénation (C) Hydratation/déshydratation et (D) oxydation/réduction. Extrait de (Sleighter & Hatcher, 2007)

Dans le domaine de l'astrochimie, les diagrammes de van Krevelen ont déjà été utilisés pour représenter des données VHRMS de météorites (Hertkorn, Harir, & Schmitt-Kopplin, 2015; Jenniskens et al., 2014; Schmitt-Kopplin et al., 2010, 2012), et d'analogues des aérosols que l'on trouve dans l'atmosphère de Titan (satellite de Saturne), appelés tholins, formés par irradiation UV de mélanges $N_2:CH_4$ représentatifs de son atmosphère. Les analyses de ces tholins permettent par

exemple de mettre en évidence la présence de copolymères de HCN et de CH₂ ou de C₂H₄ (Gautier et al., 2011, 2014; Imanaka & Smith, 2010; Pernot, Carrasco, Thissen, & Schmitz-Afonso, 2010; Somogyi, Smith, Vuitton, Thissen, & Komáromi, 2012; Somogyi, Thissen, Orthous-Daunay, & Vuitton, 2016; Vuitton et al., 2010).

Les diagrammes de van Krevelen ont été utilisés dans le cadre de cette thèse pour étudier des résidus réfractaires issus d'analogues de glaces, comme nous le verrons dans la partie résultats (p.83).

C. Etudes mécanistiques

Les études sur l'évolution des résidus présentées ci-dessus cherchent principalement à reproduire au mieux les glaces interstellaires et les processus énergétiques et thermiques auxquels elles sont soumises afin de caractériser les produits formés et les comparer aux molécules détectées dans la matière organique extraterrestre. Il est judicieux de comprendre comment ces molécules sont formées et quel mécanisme est en jeu. Ces études mécanistiques ne cherchent pas nécessairement à être représentatives d'un environnement spécifique, mais étudient plutôt un mécanisme réactionnel, ou de désorption particulier. Nous avons vu dans la section précédente (p.44) que les molécules de première génération peuvent se former par différentes réactions radicalaires à la surface des grains, à basse température. D'autres études montrent que des réactions radicalaires peuvent également avoir lieu dans le volume des glaces, telles que la formation du glycolaldéhyde (HOCH₂CHO) et de l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) à partir de recombinaisons radical-radical entre HCO• et •CH₂OH (Butscher et al., 2015). Enfin, il existe des réactions entre molécules neutres, qui sont des réactions thermiques. Nous allons nous attarder sur certaines de ces réactions. On pourra trouver une liste plus exhaustive des réactions thermiques étudiées dans les analogues de glaces interstellaires dans (Theulé et al., 2013).

Nous avons vu que l'étude des acides aminés occupe une place importante – de par leur intérêt prébiotique – et qu'ils ont été détectés dans des objets comme les comètes ou les météorites, mais aussi en laboratoire dans les résidus d'analogues de glaces interstellaires. Il est donc naturel de s'interroger sur le ou les mécanismes de formation de ces acides aminés.

La voie de formation privilégiée pour expliquer la présence d'acides α-aminés dans les météorites est la réaction de Strecker (Strecker, 1854). La première étape de la réaction consiste à faire réagir un aldéhyde ou une cétone avec de l'ammoniac pour former l'aminoalcool correspondant. Puis cet aminoalcool est déshydraté en milieu acide aqueux (vraisemblablement grâce à l'acide formique HCOOH, détecté dans les glaces interstellaires) pour former l'imine correspondante. Ensuite, par attaque nucléophile de HCN (sous forme de CN⁻) l'imine devient un aminonitrile. Ce n'est que plus

tard, en milieu aqueux, que l'hydrolyse de l'aminonitrile permet de former l'acide α -aminé correspondant, la barrière d'activation de cette dernière réaction étant trop élevée pour qu'elle puisse avoir lieu en phase solide. En fonction de l'aldéhyde ou cétone de départ, on obtient pour chacun un acide α -aminé différent. Cette voie de formation est privilégiée pour expliquer la formation des acides α -aminés dans les météorites car tous les précurseurs de la réaction évoqués ont été détectés dans la météorite de Murchison (Glavin et al., 2010). Chacune des étapes de cette réaction est purement thermique, ne met en jeu que des molécules neutres et ne nécessite aucun processus énergétique. Les différentes étapes de la réaction ne posent pas de problème en phase liquide, mais leur étude en phase solide ont dû être étudiées, pour valider leur viabilité dans les glaces interstellaires. Des études se sont donc intéressées à chaque étape de la synthèse de Strecker, en partant du plus simple des aldéhydes : le formaldéhyde (H_2CO). La formation de l'aminométhanol ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) à basse température à partir de H_2CO et NH_3 a été validée par Bossa *et al* (Bossa, Theulé, Duvernay, & Chiavassa, 2009), et le taux de réaction ($k(T) = 0,05 \times e^{\frac{-4,5(\text{kJ.mol}^{-1})}{RT}}$) ainsi que l'énergie de désorption ($E_d = 58 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ont été estimés. La déshydratation de l'aminométhanol pour former la méthanimine ($\text{CH}_2=\text{NH}$) a été validée par Vinogradoff *et al* (Vinogradoff, Rimola, et al., 2012) en réchauffant une glace $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}:\text{HCOOH}$. La réaction a lieu vers 200 K. L'étape suivante, la formation de l'aminoacétonitrile, a lieu en réchauffant une glace $\text{CH}_2=\text{NH}:\text{NH}_4^+:\text{CN}$ lorsque le sel $[\text{NH}_4^+ \text{ } ^-\text{CN}]$ est en excès (Danger, Borget, et al., 2011). La réaction débute vers 130 K. En revanche, l'hydrolyse de l'aminoacétonitrile, qui constitue la dernière étape, est impossible à réaliser dans des glaces interstellaires, la barrière énergétique à franchir étant élevée. En effet, Le réchauffement de glaces contenant de l'aminoacétonitrile, de l'eau et de l'acide formique ne permet pas de former la glycine. Cette dernière étape pourrait en revanche avoir lieu au sein d'astéroïdes suite à un processus d'altération aqueuse. Tous ces résultats sont appuyés par des études théoriques (Rimola, Sodupe, & Ugliengo, 2010, 2012). La Figure 19 récapitule les différentes étapes de la réaction de Strecker pour former la glycine.

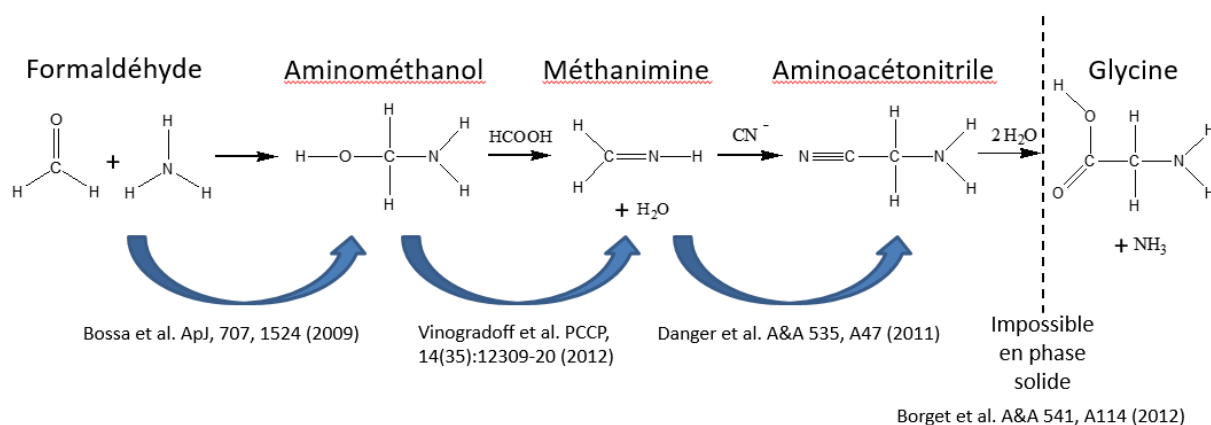


Figure 19 : Résumé des différentes étapes de la réaction de Strecker menant à la formation de la glycine, ainsi que les différentes études en phase solide associées à chaque étape.

Certaines étapes de la réaction de Strecker en phase solide ont également été validées en partant de l'acétaldéhyde (CH_3CHO). La formation de l' α -aminoéthanol ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) par réchauffement de glaces $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par Duvernay *et al* (Duvernay et al., 2010). L'aminoéthanol apparaît à 90 K et désorbe à 210 K. La déshydratation de l' α -aminoéthanol pour former l'éthanimine ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) a été validée par Vinogradoff *et al* (Vinogradoff, Duvernay, et al., 2012) en réchauffant une glace $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3:\text{HCOOH}$. L'éthanimine se forme à 180 K. La Figure 20 résume les étapes de la réaction de Strecker menant à l'alanine.

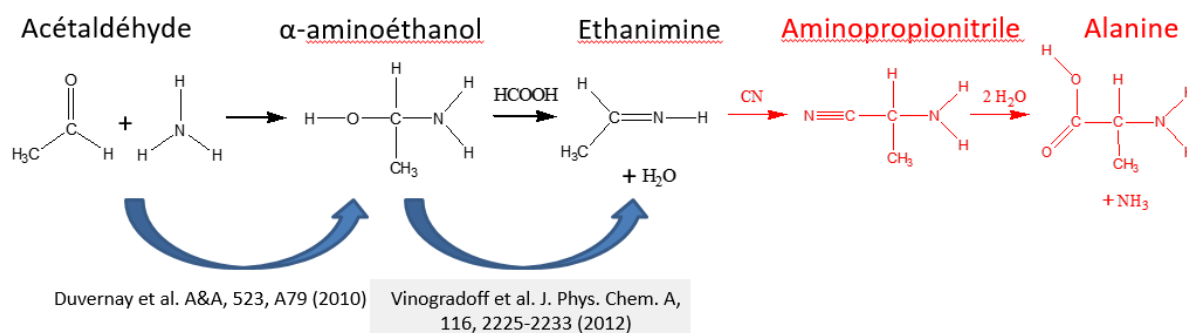


Figure 20 : Résumé des différentes étapes de la réaction de Strecker menant à la formation de l'alanine, ainsi que les différentes études en phase solide associées à chaque étape. Les étapes en rouge n'ont pas été étudiées.

Nous verrons dans la partie résultats (p.71) qu'une partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude de la première étape de la réaction de Strecker en partant de la plus petite des cétones : l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

Il est à noter que si l'étude individuelle de chaque étape de la réaction de Strecker en phase solide est nécessaire pour en valider la faisabilité, elle ne garantit pas que la réaction totale ait lieu en partant d'une glace contenant tous les réactifs. En effet, des réactions compétitives peuvent jouer un rôle important. C'est par exemple le cas lorsqu'on réchauffe une glace $\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}$. En effet, la présence de HCN est nécessaire dans la réaction de Strecker pour former l'aminoacétonitrile, mais il

peut également réagir directement avec le formaldéhyde pour former l'hydroxyacétonitrile (HOCH_2CN). Il y a donc une compétition entre la formation de l'aminométhanol et celle de l'hydroxyacétonitrile (cf Figure 21) (Danger, Duvernay, Theulé, Borget, & Chiavassa, 2012). Le ratio entre ces deux molécules dépend des abondances initiales relatives entre NH_3 et HCN . Un excès de HCN diminue la formation d'aminométhanol au profit de l'hydroxyacétonitrile. La formation de l'hydroxyacétonitrile (Danger et al., 2014) est également importante puisqu'il s'agit d'un précurseur de l'acide glycolique HOCH_2COOH , le plus petit des hydroxyacides, également détectés dans les météorites.

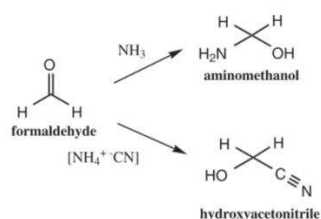


Figure 21 : Schéma illustrant la compétition entre la formation de l'aminométhanol et l'hydroxyacétonitrile

De même, la méthanimine ($\text{H}_2\text{C=NH}$) en présence d'acide formique (HCOOH) peut réagir à 300 K pour former du HMT (cf Figure 22) (Vinogradoff, Rimola, et al., 2012), selon une voie purement thermique. Rappelons que le HMT est présent en grande quantité dans les résidus issus de l'irradiation d'analogues de glaces interstellaires (cf Figure 15).

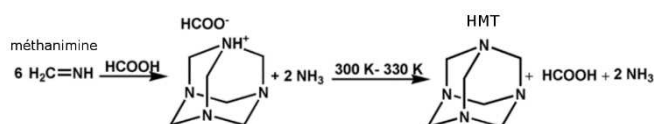


Figure 22 : formation du HMT à partir de la méthanimine. Adapté de (Vinogradoff, Rimola, et al., 2012)

Si la réaction de Strecker peut expliquer la formation des acides aminés présents dans les météorites, elle n'est pas satisfaisante pour expliquer la glycine détectée dans les comètes. En effet, les comètes, contrairement aux astéroïdes, sont restées à des températures très basses et n'ont donc pas subi d'altération aqueuse, nécessaire pour la dernière étape de la réaction de Strecker. Une autre voie de formation, ne nécessitant pas d'eau liquide, a été étudiée. Il s'agit de la réaction entre une amine ($-\text{NH}_2$) et le CO_2 par un processus énergétique. Plusieurs études envisagent différents mécanismes. Bossa *et al* (Bossa, Duvernay, et al., 2009) forment d'abord le méthylammonium méthylcarbamate $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{CH}_3\text{NHCOO}^-]$ en réchauffant à $\sim 50 \text{ K}$ une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_3\text{NH}_2$ (méthylamine), puis obtiennent par photolyse UV un sel de glycine, le méthylammonium glycinate $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]$ qui peut être converti en glycine et méthylamine à température ambiante (cf Figure 23). Rappelons que ces deux molécules ont par ailleurs été détectées dans des grains cométaires par la mission Stardust (Elsila et al., 2009).

Méthylamine

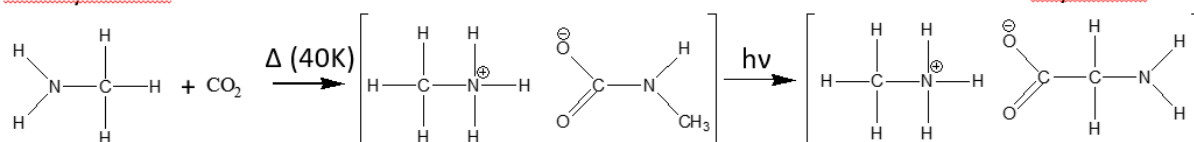


Figure 23 : Voie de formation de l'ion glycinate par photolyse UV étudiée par (Bossa, Duvernay, et al., 2009)

Hudson *et al* (Hudson, Lewis, Moore, Dworkin, & Martin, 2009) obtiennent de la valine et de l'isovaline en bombardant de protons une glace de CO₂ et d'isobutylamine (C₄H₁₁N) ou de *sec*-butylamine à 10 K, respectivement (cf Figure 24). Le bombardement de protons forme le radical C₄H₁₀N qui peut ensuite réagir avec CO₂ pour former l'acide aminé.

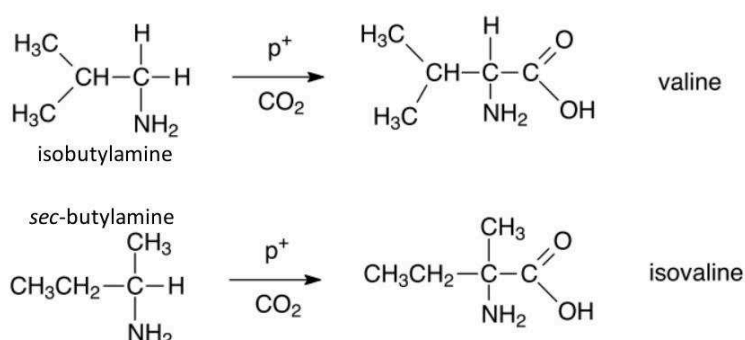
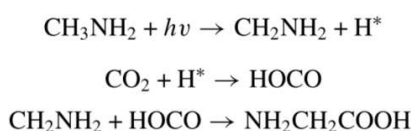


Figure 24 : voie de formation de la valine et de l'isovaline par bombardement de protons étudiée par (Hudson et al., 2009)

Enfin, Lee *et al* (Lee et al., 2009) proposent le mécanisme réactionnel suivant pour former la glycine grâce à l'irradiation UV de glaces D₂O:CH₃NH₂:CO₂, D₂O:CH₃ND₂:CO₂ et H₂O:CD₃NH₂:CO₂ à 56 K :



Les mécanismes réactionnels décrits jusqu'à présent ne concernent que la formation des acides α-aminés. La voie de formation envisagée pour les acides β-aminés est l'addition de Michael d'un NH₃ sur un nitrile insaturé. De même que pour la réaction de Strecker, ces réactions d'additions de Michael ont besoin de la présence d'eau liquide pour former des acides aminés. La formation des acides γ- et δ-aminés est moins bien comprise. Une des possibilités serait qu'ils soient issus de la décarboxylation d'acides aminés dicarboxyliques. La Figure 25 résume les différentes voies de formation envisagées pour toutes les classes d'acides aminés.

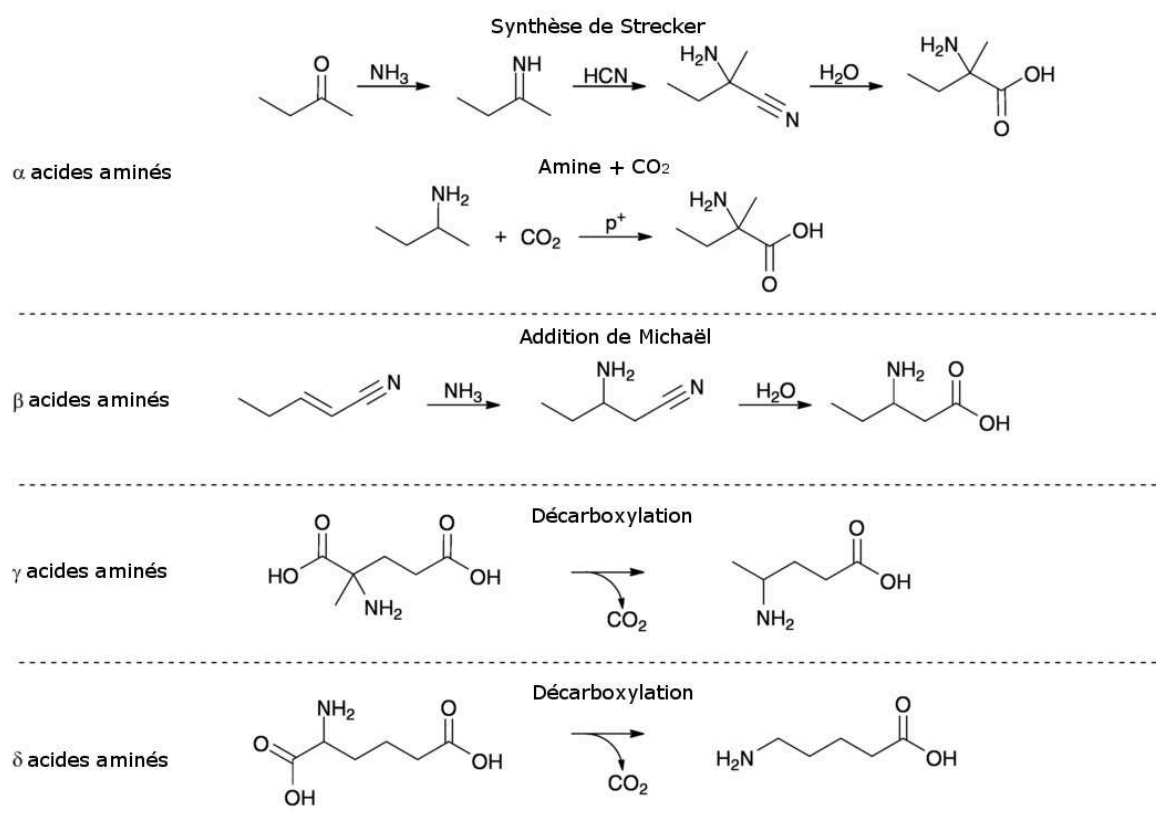


Figure 25 : Voies de formation envisagées pour expliquer la présence d'acides aminés dans les météorites et les comètes.
Adapté de (Burton et al., 2012).

Chaque molécule détectée dans un environnement astrophysique peut également être étudiée seule, afin de connaître ses produits de photodissociation, sa constante de photodissociation, et son énergie de désorption, utiles pour les modèles astrochimiques. Parmi les nombreuses études de photodissociation de molécules, on peut citer la photodissociation UV de l' α -aminoéthanol ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) (Duvernay et al., 2010) qui mène à l'acétamide (CH_3CONH_2); celle de l'hydroxyacétonitrile ($\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$) (Danger, Duvernay, et al., 2013) qui mène au formaldéhyde (H_2CO), à la céténimine ($\text{HN}=\text{C}=\text{CH}_2$) et au cyanoformaldéhyde ($\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{C}\equiv\text{N}$); et celle de l'aminoacétonitrile ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$) (Borget et al., 2012) qui mène à la céténimine ($\text{HN}=\text{C}=\text{CH}_2$), à la méthanimine ($\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$) et à l'iminoacétonitrile ($\text{HN}=\text{CHC}\equiv\text{N}$).

Etudes mécanistiques et études globales de l'évolution des résidus organiques se complètent permettent ensemble de progresser dans la compréhension et l'évolution de la chimie des glaces interstellaires et cométaires.

Chapitre 2 – Partie expérimentale

I. Formation des glaces, des résidus, et analyses *in situ* par spectroscopie IR

Les résidus réalisés dans le cadre de cette thèse ont été effectués avec deux dispositifs expérimentaux : le dispositif AHIIA au laboratoire PIIM à Marseille, et le dispositif MICMOC situé à l'IAS à Orsay. Ces deux dispositifs sont très proches l'un de l'autre. Nous décrirons donc le dispositif AHIIA, et spécifierons succinctement les différences avec le dispositif MICMOC.

Le dispositif AHIIA est constitué des éléments suivants :

- Un cryostat, permettant de refroidir le porte échantillon et de former l'analogue de glace.
- Une enceinte sous vide secondaire (pompe turbomoléculaire $P=10^{-9}$ mbar) contenant le porte échantillon.
- Une rampe de mélange, permettant de préparer en phase gazeuse les espèces que l'on souhaite déposer pour former la glace, dans les proportions souhaitées
- Une lampe à flux d'hydrogène moléculaire, permettant d'irradier les glaces dans l'UV lointain également appelé VUV (*Vacuum Ultra Violet*)
- Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
- Un spectromètre de masse quadripolaire (QMS).

Le dispositif MICMOC ne possède pas de spectromètre de masse quadripolaire.

A. Le cryostat

Le cryogénérateur sous pression réduite utilisé dans le dispositif permet d'atteindre des températures très basses dans une enceinte fermée pompée à très basse pression (10^{-9} mbar). La tête froide du cryostat est reliée à un compresseur, qui permet de refroidir le porte échantillon jusqu'à 10 K par des cycles de détente/compression d'un circuit fermé d'Helium. La Figure 26 montre un schéma du cryostat. Ce dernier est divisé en deux étages de conduction reliant la tête au porte échantillon. Un joint d'indium assure la conduction thermique entre le porte échantillon et le cryostat. Une diode de silicium placée au niveau de l'échantillon permet de mesurer sa température, et une résistance chauffante reliée à un régulateur PID permet de contrôler la température au niveau du porte échantillon. Le porte échantillon est en cuivre poli, assurant une bonne conductivité thermique, et permettant d'analyser l'échantillon par spectroscopie IR en réflexion (ce qui est en fait un abus de langage. L'échantillon est toujours analysé en transmission, mais le faisceau IR est réfléchi sur la surface de cuivre et traverse ainsi deux fois l'échantillon).

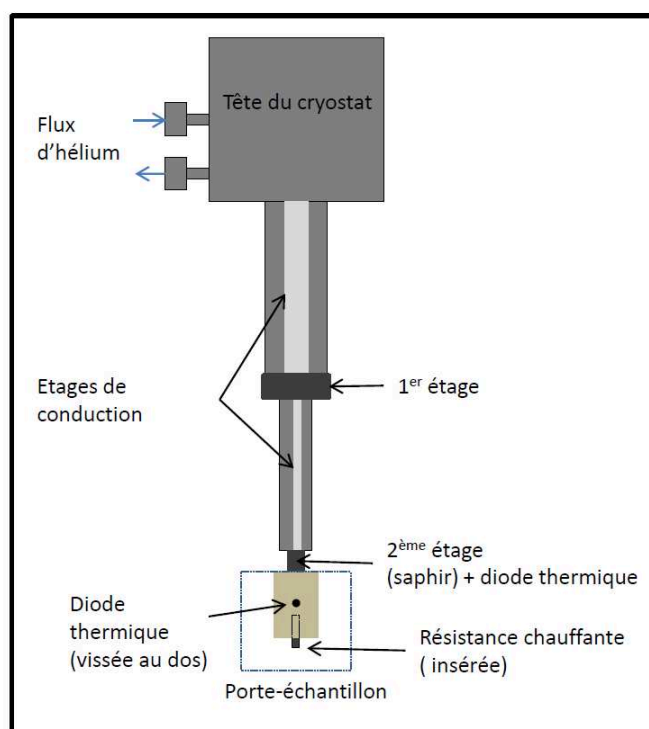


Figure 26 : Schéma du cryostat du dispositif AHIIA, avec le porte échantillon et le système de chauffage.

Le porte échantillon peut pivoter selon l'axe vertical de manière précise grâce à un vernier monté sur un goniomètre, afin de faire face soit aux buses d'injection, soit au faisceau du spectromètre IRTF, soit à la lampe UV. La Figure 27 montre une photographie du dispositif AHIIA, et la Figure 28 représente un schéma du même dispositif.

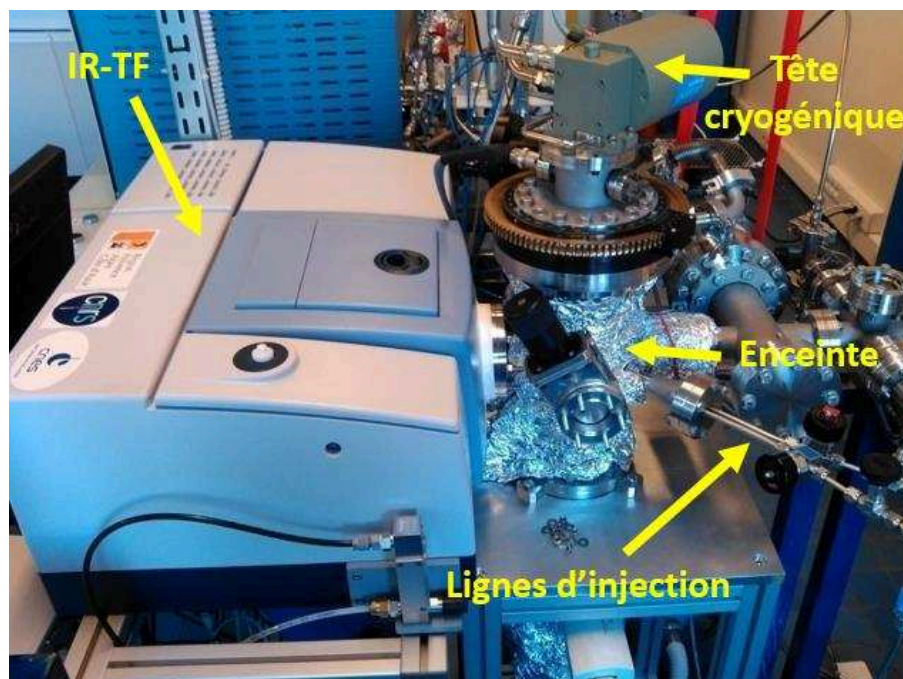


Figure 27 : Photographie du dispositif AHIIA

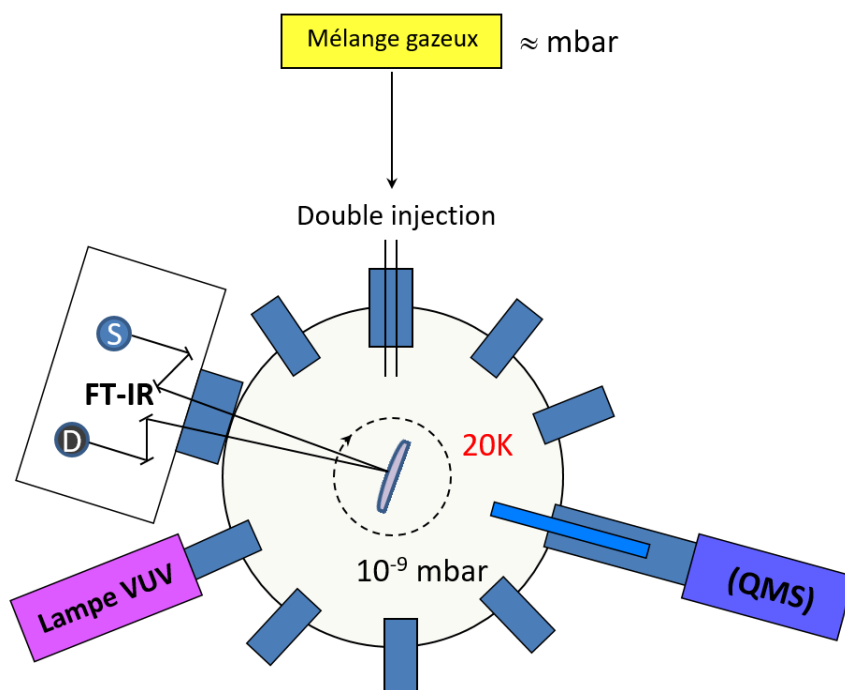


Figure 28 : Schéma de l'enceinte du dispositif AHIA

Le cryostat du dispositif MICMOC est légèrement différent. Il fonctionne en boucle ouverte : Une pompe entraîne l'azote liquide d'un dewar dans une canne de transfert qui refroidit le cryostat. Fonctionnant avec de l'azote plutôt que de l'hélium, le porte échantillon n'atteint qu'une température de 77 K. La pression au sein de la chambre n'atteint également que 10^{-7} mbar. De plus, le porte échantillon est une fenêtre de MgF_2 , et la spectroscopie IR est donc réalisée en transmission. Le porte échantillon ne peut pas pivoter, et fait face à tout moment au faisceau IR. Le dépôt de glaces et l'irradiation UV s'effectuent donc avec un angle par rapport à la surface du porte échantillon (Figure 29). Un écran thermique anti-radiation est placé autour du porte échantillon pour limiter le réchauffement dû au rayonnement du corps noir des parois de la chambre.

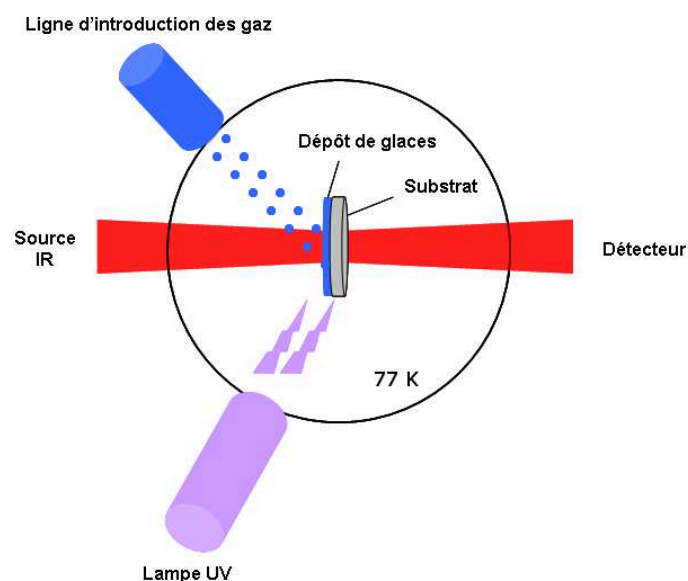


Figure 29 : Schéma de l'enceinte du dispositif MICMOC, vue du dessus. Le dépôt de glaces, l'irradiation UV et la spectroscopie IR s'effectuent simultanément.

B. Les rampes de mélanges

Les 2 rampes de mélange en Pyrex permettent de préparer en phase gazeuse les mélanges qui seront injectés sur le porte échantillon pour former l'analogue de glace. Ces rampes sont maintenues sous vide primaire ($\sim 10^{-3}$ mbar) par une pompe à palettes avant d'y réaliser les mélanges souhaités. Elles sont reliées à l'enceinte contenant le porte échantillon par deux lignes d'injections qui s'arrêtent à quelques centimètres de ce dernier. Un capteur de pression est connecté à chaque rampe pour réaliser les mélanges désirés. La vitesse du dépôt est contrôlée par deux vannes micro-fuite montées sur les lignes d'injection. Enfin les différents tubes en Pyrex contenant les composés étudiés à l'état liquide ou solide, ainsi que les bouteilles de gaz sont connectés aux rampes par des vannes d'arrêt.

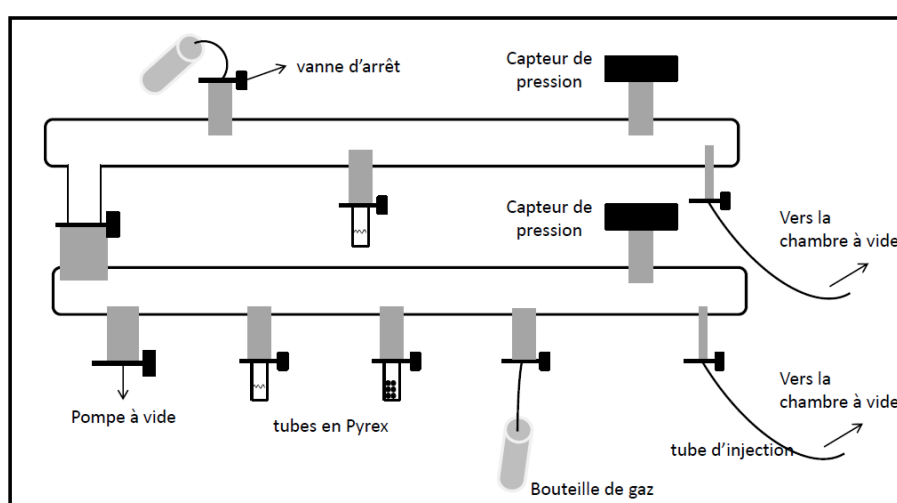
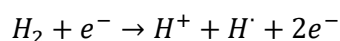


Figure 30 : Rampes de mélange en verre du dispositif AHIIA

La rampe de mélange du dispositif MICMOC n'est pas en Pyrex mais en acier inoxydable. Elle peut être pompée en vide secondaire par une pompe turbo-moléculaire. Il n'y a qu'une seule ligne d'injection.

C. La lampe à flux d'hydrogène moléculaire

L'irradiation UV est assurée par une lampe à flux d'hydrogène moléculaire, qui est connectée à l'enceinte principale par l'intermédiaire d'une fenêtre ou lentille de MgF_2 , matériau transparent dans l'UV lointain jusqu'à 120 nm. A l'intérieur de la lampe, un plasma d'hydrogène est entretenu par une cavité micro-onde. Pour ce faire, on fait circuler de l'hydrogène à une pression constante de 0,5 mbar environ à travers la lampe, grâce à une bouteille d'hydrogène et une pompe sèche. Après une décharge électrique initiale qui permet de démarrer le plasma, les molécules de H_2 sont dissociées et ionisées par le chauffage intense du gaz dû à l'absorption micro-onde selon la réaction suivante :



En se recombinant, Le H_2 émet dans l'UV principalement aux longueurs d'onde 121,57 nm (lyman α) et 160 nm. Ce type de rayonnement est représentatif de ce que l'on peut trouver dans des nuages moléculaires. Il s'agit en effet d'une source énergétique répandue dans le milieu interstellaire puisque l'hydrogène moléculaire est l'espèce la plus abondante. Le flux de la lampe est de l'ordre de 10^{14} photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour le dispositif MICMOC (6×10^{13} photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour AHIIA), ce qui est plusieurs ordres de grandeur supérieur au flux moyen reçu par les glaces dans les nuages moléculaires. On peut alors estimer qu'une heure d'irradiation avec la lampe VUV correspond environ à 10^5 ou 10^6 années passées au sein d'un nuage moléculaire dense ou d'un disque protoplanétaire, au sein duquel le flux de photons UV est de l'ordre de 10^3 photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Le plasma d'hydrogène est très chaud, et l'enceinte qui le contient doit donc être refroidie en permanence sous peine de casser ou de fondre. La lampe du dispositif AHIIA est refroidie par un circuit d'eau alors que celle du dispositif MICMOC est refroidie par un flux d'air comprimé (Figure 31).

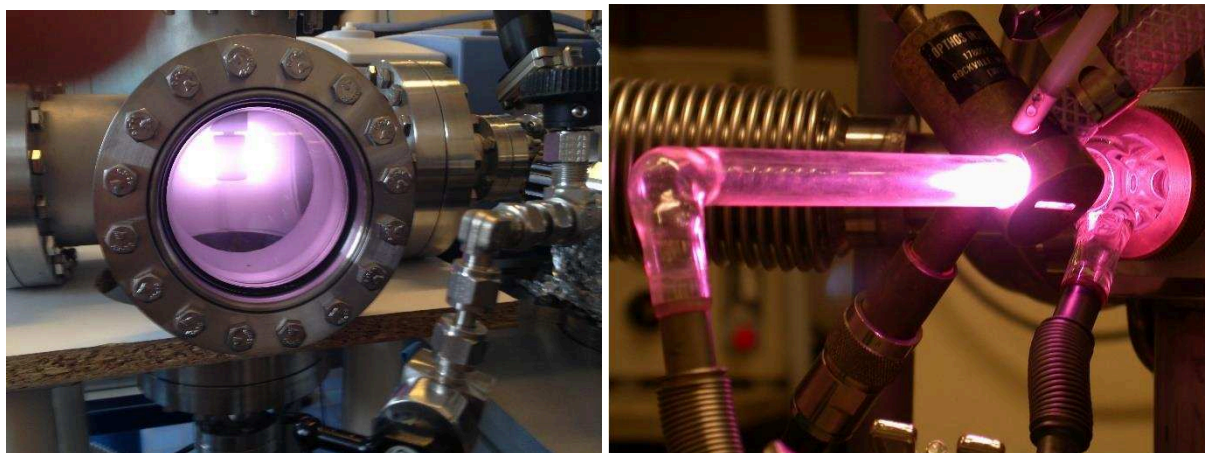


Figure 31 : Photographie des lampes à flux d'hydrogène moléculaire utilisées pour le dispositif AHIA (gauche, refroidissement par eau) et pour le dispositif MICMOC (droite, refroidissement par air).

D. Spectroscopie IR-TF

Les spectromètres IRTF utilisés pour l'analyse *in situ* dans les dispositifs AHIA et MICMOC sont respectivement un Bruker Tensor 27 et un Bruker Vector 22. Leur source de rayonnement infrarouge est un Globar, une barrette de carbure de Silicium (SiC) chauffée entre 1000 et 1650 °C qui émet entre 4000 et 400 cm^{-1} . Dans l'interféromètre de Michelson présent dans le spectromètre, le faisceau incident est divisé en deux par une séparatrice en KBr/Ge. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés après avoir été décalés d'une différence de marche Δ par un miroir mobile. On obtient donc des franges d'interférences en fonction de Δ . L'interférogramme obtenu après avoir traversé l'échantillon est la transformée de Fourier de la densité spectrale issue de la source. Le spectre IR final est donc obtenu par transformée de Fourier inverse, calculée par le logiciel de traitement OPUS.

La résolution choisie pour le dispositif AHIA est de 1 cm^{-1} et de 2 cm^{-1} pour le dispositif MICMOC. Les spectres sont moyennés sur 100 scans pour le dispositif AHIA et sur 500 scans pour le dispositif MICMOC.

On obtient ainsi le spectre de vibration des molécules présentes dans la glace ou le résidu analysé. Chacune des bandes correspond à un mode de vibration d'une liaison d'une des molécules présentes. Si l'on peut connaître la molécule à laquelle est associée une bande, il est possible d'estimer la quantité de cette molécule en matière de densité de colonne N (en molécule. cm^{-2}), si l'on connaît la section efficace d'absorption intégrée $\mathcal{A}$ (en cm.molécule^{-1}) de cette bande pour cette molécule, appelée aussi force de bande. On peut montrer qu'on a, en réflexion (double transmission):

$$N = \frac{\ln 10 \times \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{2 \times \mathcal{A}}$$

Où $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ sont les nombres d'ondes délimitant la bande intégrée, et $A(\bar{\nu})$ est l'absorbance au nombre d'onde $\bar{\nu}$.

En simple transmission, comme sur le dispositif MICMOC, le faisceau IR ne traverse qu'une fois l'échantillon et on a alors :

$$N = \frac{\ln 10 \times \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\mathcal{A}}$$

Il faut tout de même noter que cette méthode ne fonctionne que si la bande considérée n'est pas superposée à celle d'une autre espèce. De plus, l'environnement modifie les forces de bande $\mathcal{A}$, menant à une incertitude sur le résultat pouvant aller jusqu'à 20%.

E. Spectromètre de masse quadripolaire (QMS)

Un spectromètre de masse quadripolaire est connecté directement à l'enceinte principale du dispositif AHIIA, permettant de détecter les espèces qui subliment du porte échantillon. La source d'ionisation est à Impact Electronique (IE). Il s'agit d'un filament de tungstène combiné à de l'oxyde de thorium, qui est chauffé à 2300 °C et émet alors des électrons. Ces électrons sont accélérés à 70 eV par une différence de potentiel et vont alors arracher un électron à une molécule à analyser. L'ion formé peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne. Ce type d'ionisation conduit à un spectre fourni, contenant de nombreux fragments.

Une fois chargés et éventuellement fragmentés, les ions sont guidés par un jeu de lentilles jusqu'à l'analyseur quadripolaire, qui est constitué de 4 électrodes parallèles de section cylindrique (Figure 32). Par un balayage des potentiels appliqués à ces électrodes, on sépare successivement les ions de masses croissantes jusqu'à un détecteur. Cette technique, complémentaire de la spectroscopie IR, a une résolution en masse unitaire.

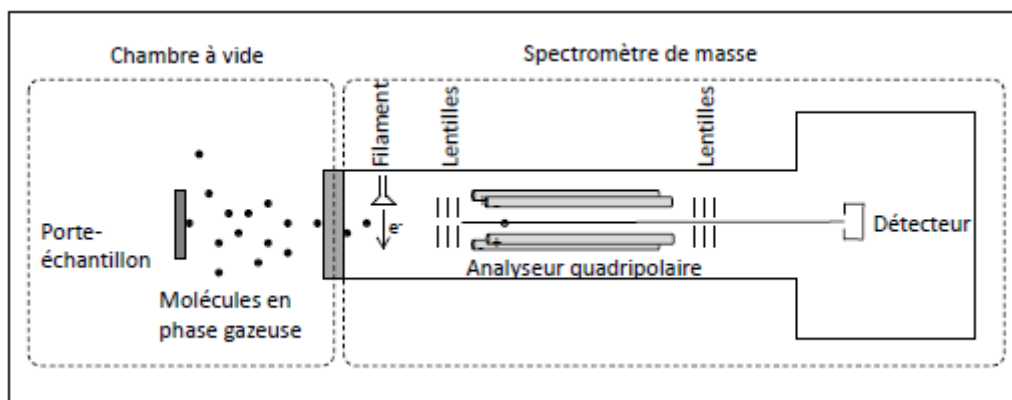


Figure 32 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire

II. LTQ Orbitrap XL

Le spectromètre de masse par Orbitrap doit son invention à Alexander Makarov (Makarov, 2000). L'instrument utilisé pour faire les analyses des résidus au cours de cette thèse est un LTQ Orbitrap XL™ de chez Thermo Fisher Scientific. Nous allons maintenant décrire son fonctionnement. Il est composé de différents éléments (pompés sous vide, sauf la source qui est à pression atmosphérique) au sein desquels les ions sont guidés dans cet ordre :

- Une source d'ionisation par électrospray (ESI)
- Une trappe d'ions linéaire quadripolaire
- Une C-Trap
- Une cellule Orbitrap

La Figure 33 montre la structure générale du LTQ Orbitrap XL.

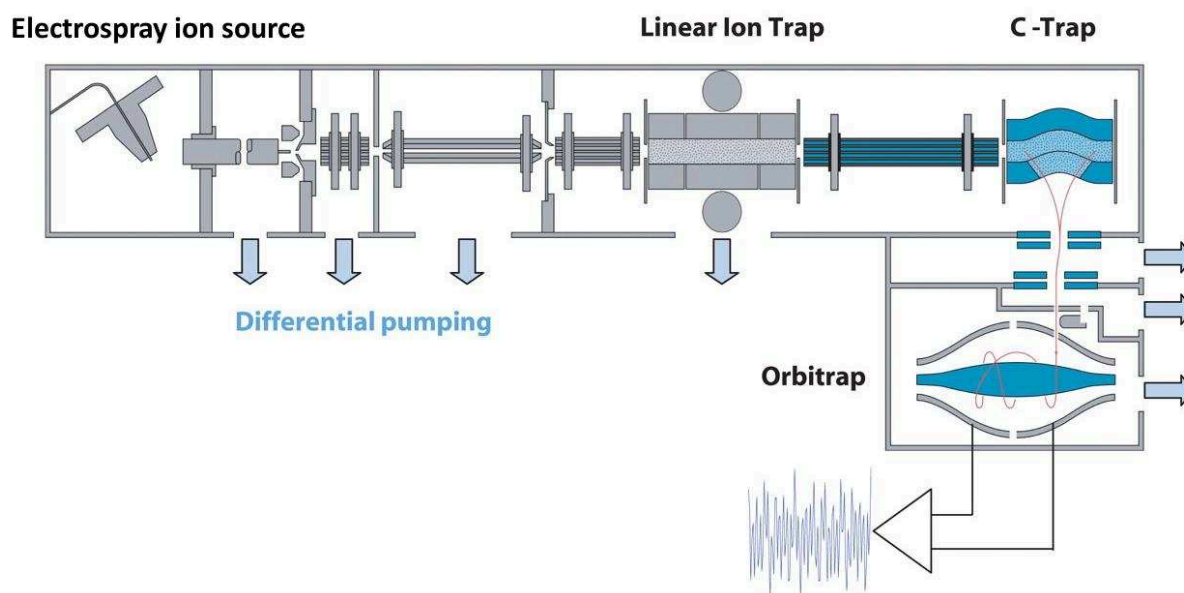


Figure 33 : Schéma du LTQ-Orbitrap XL

Afin d'analyser notre résidu, il doit d'abord être solubilisé dans du méthanol. Ceci est réalisé en rinçant la fenêtre de MgF_2 sur laquelle est déposé le résidu avec 5 x 50 μL de méthanol ultrapure à l'aide d'une micropipette. Le méthanol est récupéré dans un tube Eppendorf. Lors de cette étape, une partie du méthanol s'évapore. Pour que la dilution soit comparable entre les échantillons, on ajoute du méthanol dans l'Eppendorf jusqu'à avoir un volume de 200 μL . Cette solution est trop concentrée en résidu pour être analysée à l'Orbitrap, on en prélève donc 50 μL qui sont dilués avec 1950 μL de méthanol, portant le volume total de la solution à analyser à 2 mL. Cette solution est alors injectée à l'aide d'une seringue Hamilton à 3 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ dans la source d'ionisation par électrospray (ESI).

A. Source d'ionisation par électronébulisation (ESI)

La solution entre dans la chambre d'ionisation, qui est à pression atmosphérique, par un fin capillaire maintenu à une tension de 3,7 kV, et forme des gouttelettes (Figure 34). La différence de potentiel avec la plaque située à quelques centimètres crée un champ électrique intense qui confère aux gouttelettes une densité de charge importante au point qu'elles explosent en microgouttelettes, constituées de molécules protonées (mode positif, tension appliquée positive) ou déprotonées (mode négatif, tension appliquée négative) de l'échantillon, en fonction du mode d'ionisation choisi. Le tout est facilité par un flux d'azote coaxial (Sheath gas). Les ions formés sont alors guidés dans un capillaire chauffé à 275 °C avant d'arriver dans la trappe d'ions linéaire quadripolaire. Cette technique a l'avantage de générer une ionisation douce : on forme majoritairement des ions moléculaires, et peu de fragments.

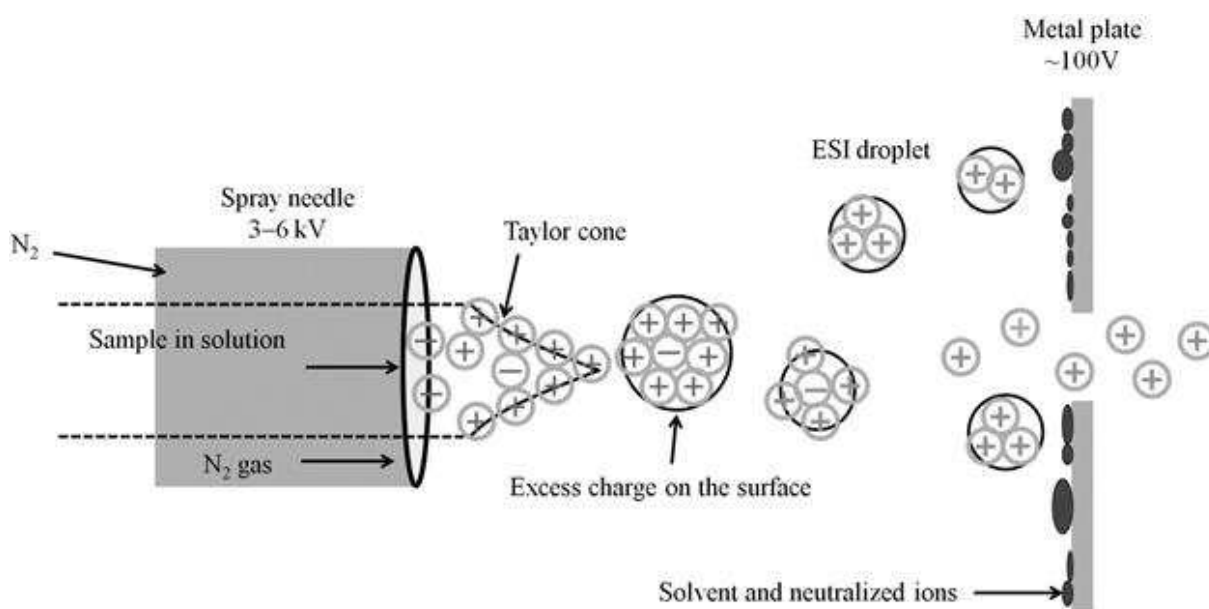


Figure 34 : Représentation schématique d'une source d'ionisation par électronébulisation (ESI)

B. La trappe d'ions linéaire quadripolaire (LTQ)

Une trappe d'ions linéaire quadripolaire peut être utilisée comme détecteur, au même titre que la cellule Orbitrap. Dans notre cas, elle sert à sélectionner et stocker le paquet d'ions qui sera envoyé vers l'Orbitrap en passant par la C-Trap. En effet, alors que les ions arrivent en continu depuis la source d'ionisation, ils doivent être analysés par paquets par l'orbitrap. La trappe d'ions est constituée de 4 tiges coaxiales à section hyperbolique (cf Figure 35). Les tiges opposées l'une de l'autre sont reliées électriquement. Aux deux extrémités, on trouve une lentille consistant en une plaque de métal percée d'un trou en son centre pour laisser passer les ions. Afin de piéger les ions axialement, 3 potentiels statiques sont appliqués aux deux lentilles et à la trappe de manière à créer un puits de potentiel. Pour confiner les ions radialement, des tensions radiofréquences sont

appliquées aux tiges de la trappe d'ion. En mode « full scan », tous les ions sont stockés puis envoyés vers la C-Trap pour être analysés par l'Orbitrap. En mode SIM (pour *Selected Ion Monitoring*), qui est le mode que nous utilisons, la trappe d'ion sert à filtrer la gamme de masse à analyser avec l'orbitrap. En modifiant les tensions radiofréquences appliquées, on éjecte tous les ions sauf ceux situés dans la gamme de masse spécifiée. Pour nos analyses, deux gammes de masses ont été utilisées : m/z [50-220] et m/z [200-400].

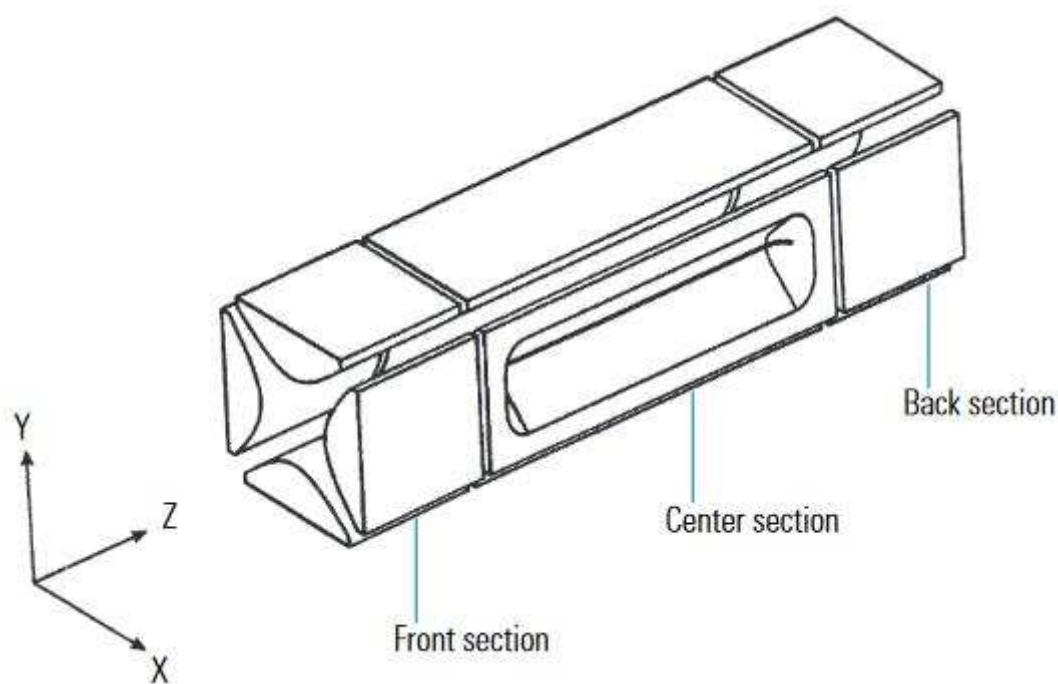


Figure 35 : Schéma de la trappe d'ions linéaire quadripolaire (LTQ)

C. La C-Trap

La C-Trap (pour *Curved linear Trap*) est un piège à ions courbé en forme de C, équipé d'une porte électrostatique à l'entrée et d'une « trap-électrode » à l'extrémité qui arrête les ions arrivant de la trappe d'ions linéaire quadripolaire et les renvoie dans la direction opposée. Lors de leur passage, les ions sont freinés par le gaz (<1 mtorr d'azote) présent dans la C-Trap et perdent suffisamment d'énergie cinétique pour ne pas quitter la C-Trap et retourner dans la trappe d'ions linéaire. Le nuage d'ions est ensuite envoyé perpendiculairement vers la cellule Orbitrap en augmentant les potentiels de la porte électrostatique et de la « trap-électrode ».

D. La cellule Orbitrap

L'Orbitrap constitue l'analyseur du spectromètre de masse. La cellule Orbitrap à proprement parler est un piège à ions en forme de fuseau. Elle est composée d'une électrode creuse externe et d'une électrode centrale coaxiale, en forme de fuseau (Figure 36). Cette dernière est soumise à une tension de polarité opposée à celle des ions introduits.

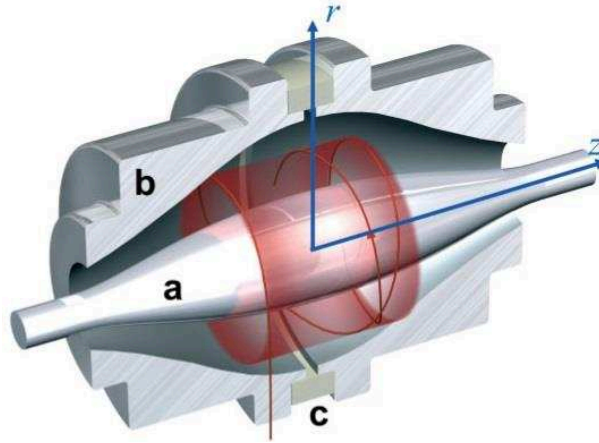


Figure 36 : Vue en coupe de la cellule Orbitrap. Les ions décrivent des spirales autour de l'électrode centrale (a). L'électrode externe (b) est divisée en deux par un anneau isolant en céramique (c). Le courant induit par le mouvement des ions est détecté par un amplificateur différentiel entre les deux moitiés de l'électrode externe. Après une transformée de Fourier, les m/z des différents ions sont déterminés à partir de leur fréquence d'oscillation.
Extrait de (Scigelova & Makarov, 2006)

Le champ électrostatique entre ces deux électrodes est alors décrit par l'équation suivante :

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \ln \left(\frac{r}{R_m} \right) + C$$

Où r et z sont les coordonnées cylindriques, R_m est le rayon caractéristique en deçà duquel les ions sont piégés, k est la courbure du champ, et C une constante. Le mouvement des ions introduit dans la cellule est la combinaison d'un mouvement circulaire autour de l'axe z , et d'oscillations le long de l'axe z , résultant en un mouvement de spirale complexe. On peut montrer que le mouvement des ions selon l'axe z s'écrit simplement sous la forme d'un oscillateur harmonique :

$$z(t) = z_0 \cos(\omega t) + \sqrt{\frac{2E_z}{k}} \sin(\omega t)$$

Où z_0 est l'amplitude axiale initiale, E_z est l'énergie cinétique initiale selon z et ω est la fréquence des oscillations axiales :

$$\omega = \sqrt{k \frac{q}{m}}$$

Avec m la masse de l'ion et q sa charge. On voit ainsi que la fréquence axiale d'oscillation des ions piégés ne dépend que de m/z . En enregistrant le courant induit par les ions à l'aide d'un amplificateur différentiel relié aux deux moitiés de l'électrode externe, on obtient un signal transitoire, que l'on transforme en spectre de fréquence par transformée de Fourier, et l'on remonte ainsi aisément aux valeurs de m/z des ions piégés dans la cellule.

Le LTQ Orbitrap XL permet ainsi d'obtenir une résolution de 100000 à 400 m/z , ce qui permet de discerner toutes les espèces isobares (i.e. ayant des différences de masses inférieures à l'unité) jusqu'à environ 400 m/z . La résolution à une certaine valeur de m/z est définie par le rapport $\frac{m}{\Delta m}$, où m est la masse de l'ion mesuré et Δm la largeur à mi-hauteur du pic.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit de nos analyses, nous avons choisi d'utiliser 128 microscans par spectre. Cela signifie qu'au lieu d'effectuer la transformée de Fourier pour chaque signal transitoire lu par l'Orbitrap, on accumule 128 signaux transitoires qui sont moyennés avant d'effectuer la transformée de Fourier.

Chapitre 3 – Résultats et articles

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les expériences de laboratoire sur les analogues de glaces interstellaires peuvent être divisées en deux : les études mécanistiques et les études globales. Les deux approches ont été abordées durant cette thèse. Cinq articles ont été publiés dans le cadre de cette thèse, et un sixième est sur le point d'être soumis. Trois d'entre eux ont une approche mécanistique, et les trois autres une approche globale. Nous allons commencer par exposer les résultats des études mécanistiques menées, et verrons l'approche globale dans un deuxième temps.

I. Etudes mécanistiques – première étape de la réaction de Strecker et compétition avec la formation d'hydroxynitriles

Comme cela a été explicité dans la partie bibliographique (p.39), Les acides α -aminés présentent un intérêt particulier d'un point de vue exobiologique puisque ce sont les briques élémentaires des protéines. A ce titre, nous avons vu qu'ils sont activement recherchés – avec succès – dans les météorites et les comètes. De plus, plusieurs études ont été faites en laboratoire pour comprendre par quels processus abiotiques peuvent se former ces acides aminés dans ces environnements astrophysiques. Les études mécanistiques abordées dans cette thèse s'intéressent justement à la formation des acides aminés, puisqu'elles concernent la faisabilité de la première étape de la réaction de Strecker dans les glaces interstellaires (cf Figure 25), et sa compétition avec une autre réaction pouvant mener à la formation d'hydroxyacides. Rappelons que la première étape de la réaction de Strecker consiste à former un aminoalcool ($R_1R_2C(OH)(NH_2)$) par addition nucléophile de l'ammoniac (NH_3) sur un aldéhyde ($RHC=O$) ou une cétone ($R_1R_2C=O$). Il s'agit d'un processus thermique (comme toutes les étapes de la réaction de Strecker). La réaction concurrente fait intervenir le cyanure d'hydrogène (HCN) et plus particulièrement son ion cyanure CN^- – par ailleurs nécessaire pour une autre étape de la réaction de Strecker – qui réagit par attaque nucléophile sur l'aldéhyde ou la cétone pour former un hydroxynitrile ($R_1R_2C(OH)(CN)$).

La première étape de la réaction de Strecker dans les analogues de glaces a déjà été étudiée pour le plus petit des aldéhydes : le formaldéhyde (H_2CO) (Bossa, Theulé, et al., 2009), ainsi que pour l'acétaldéhyde (CH_3CHO) (Duvernay et al., 2010), formant respectivement l'aminométhanol et l' α -aminoéthanol. Les énergies d'activation (E_a) de ces réactions sont respectivement 4,5 et 33 $kJ.mol^{-1}$. La compétition entre la formation de l'aminométhanol et l'hydroxyacétonitrile ($E_a=3,9\text{ }kJ.mol^{-1}$) à partir H_2CO , NH_3 et HCN a également été étudiée (Danger et al., 2012). Les deux réactions ont bien lieu, et le rapport initial entre NH_3 et HCN dans la glace détermine quelle réaction est favorisée, une augmentation de la quantité d'HCN diminuant la quantité d'aminométhanol formé. Si la formation de l' α -aminoéthanol ($NH_2-CH(CH_3)-OH$) à partir de l'acétaldéhyde et de l'ammoniac a déjà été

validée, la compétition avec la formation du 2-hydroxypropionitrile ($\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$) n'avait pas encore été envisagée. Elle a donc été étudiée pendant cette thèse ([article 1 p.103](#)) (Figure 37).

Toutes les expériences menées dans le cadre de ces études mécanistiques ont été réalisées avec le système AHIA (Analyses from the Heating of Interstellar/cometary Ice Analogs), décrit dans la partie expérimentale (p.59). Les glaces initiales sont toutes réalisées à 20 K, puis réchauffées à 4 K.min^{-1} jusqu'à 300 K. Le suivi de l'évolution de la glace est assuré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la caractérisation des espèces qui subliment lors du réchauffement est réalisée en utilisant un spectromètre de masse quadrupolaire (QMS). Toutes les expériences contenant NH_3 (et/ou HCN) ont été réalisées en double, une fois avec $^{14}\text{NH}_3$ (et/ou HC^{14}N), et une autre avec $^{15}\text{NH}_3$ (et/ou HC^{15}N), afin d'aider à l'identification des produits formés par spectroscopie IRTF et spectrométrie de masse.

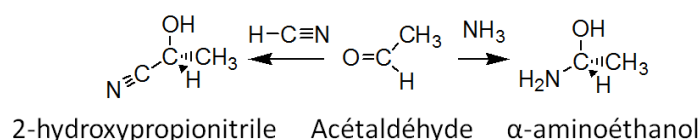


Figure 37 : compétition entre la formation de l' α -aminoéthanol et celle du 2-hydroxypropionitrile à partir de l'acétaldéhyde

De nombreuses combinaisons de mélanges ont été réalisés pour cette étude : $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$, et $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$. Aucune réactivité n'est observée lors du réchauffement des glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHO}$ et $\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$. En effet, HCN doit être dissocié en CN^- pour être réactif. Cela peut être fait soit par H_2O , soit par NH_3 . L'analyse des spectres IR et spectres de masse lors du réchauffement de $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{14}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{15}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ révèle effectivement la formation de $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$ (Figure 38) : le spectre IR à 210 K indique la présence de groupements $-\text{C}\equiv\text{N}$ (à 2220 cm^{-1} pour $\text{C}\equiv^{14}\text{N}$ et à 2250 cm^{-1} pour $\text{C}\equiv^{15}\text{N}$), $-\text{OH}$ (large bande à 3250 cm^{-1}), et CH_3 (2990 cm^{-1} pour l'élongation antisymétrique et 2940 cm^{-1} pour l'élongation symétrique) compatibles avec un hydroxynitrile. Le spectre de masse à 215 K confirme l'identification du $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$ (ion moléculaire 71 uma) grâce aux différents fragments aux masses 54, 56 et 70 correspondant respectivement à la perte de OH , CH_3 et H , et qui se décalent aux masses 55, 57 et 71 pour le résidu contenant ^{15}N . La comparaison avec un standard de $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$ permet également de montrer la présence de polymères de ce dernier ($\text{H-(O-CH}(\text{CH}_3))_n\text{-CN}$) dans le résidu, qui subliment à une température légèrement plus haute.

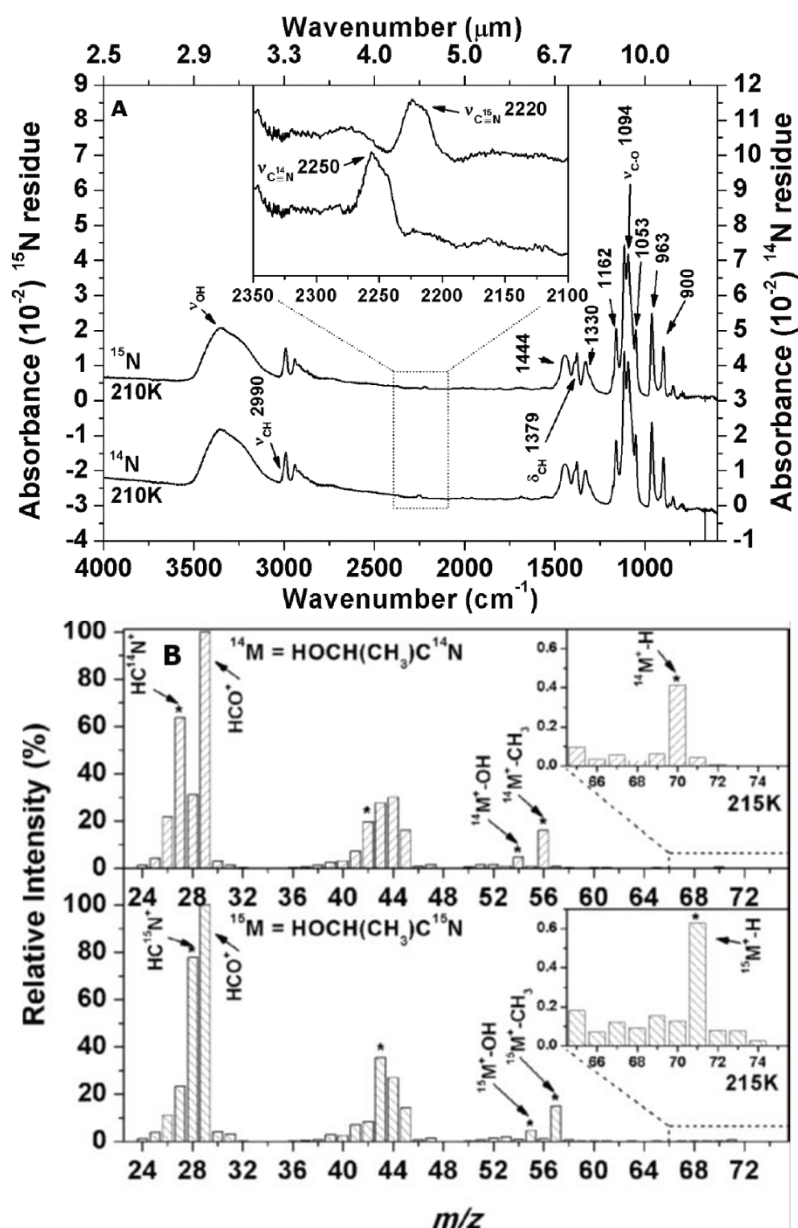


Figure 38 : (A) Spectres IR à 210 K du résidu issu du réchauffement de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{14}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{15}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ déposées à 20 K avec un ratio 1:0,5:0,7. La bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (à 2220 cm^{-1} dans le résidu ^{14}N et à 2250 cm^{-1} dans le résidu ^{15}N), la large bande ν_{OH} à 3250 cm^{-1} ainsi que le reste des bandes correspondent bien au spectre d'un hydroxynitrile. (B) Spectres de masse à 215 K lors du réchauffement des mêmes résidus. Les fragments déplacés par ^{15}N sont indiqués par un *. La notation $M-X$ indique que l'ion moléculaire a perdu le groupement X .

Le réchauffement de $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ produit comme étudié par Duvernay *et al.* (Duvernay et al., 2010) l' α -aminoéthanol ($\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$). Cependant, là aussi, des polymères de l' α -aminoéthanol ($\text{NH}_2\text{-(CH}(\text{CH}_3)\text{-O)}_n\text{-H}$) sont observés et désorbent à plus haute température. Le suivi de la masse 46 (caractéristique de l'ion relatif à l' α -aminoéthanol ayant perdu $-\text{CH}_3$) lors du réchauffement de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ dans différentes proportions permet en effet de déterminer qu'à faible concentration de CH_3CHO , seul le monomère est visible, mais plus on augmente sa concentration, plus on voit apparaître les polymères (Figure 39).

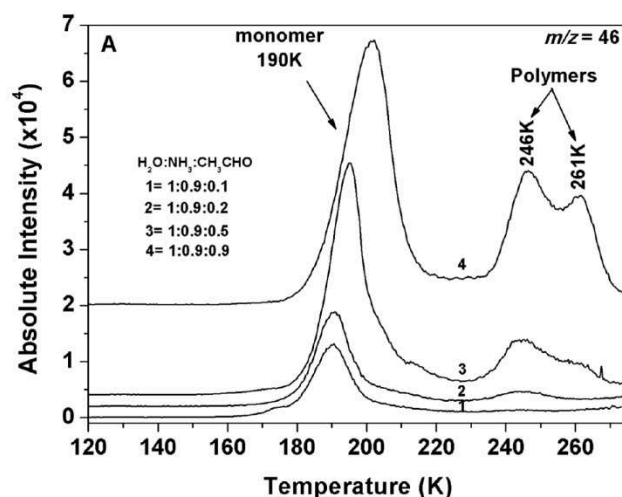


Figure 39 : Profil de l'ion $m/z=46$ caractéristique de l' α -aminoéthanol en fonction de la température montrant la désorption de composés pendant le réchauffement de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ dans les proportions suivantes : (1) 1:0,9:0,1 (2) 1:0,9:0,2 (3) 1:0,9:0,5 (4) 1:0,9:0,9. La désorption de l' α -aminoéthanol a lieu à 190 K. Lorsqu'on augmente la concentration initiale d'acétaldéhyde, on voit apparaître des polymères de l' α -aminoéthanol qui désorbent à 246 K et 261 K.

Enfin, lors du réchauffement de $\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (Figure 40d) et $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (Figure 40e), on observe à la fois la formation du 2-hydroxypropionitrile et de l' α -aminoéthanol, ainsi que de leurs polymères respectifs comme le montre la Figure 40. En effet, si l'on compare les spectres IR de ces expériences avec les spectres de référence des polymères du 2-hydroxypropionitrile (Figure 40b) et de l' α -aminoéthanol (Figure 40c), on y retrouve des bandes caractéristiques des deux types de polymères. Lorsqu'on augmente la proportion d'eau dans la glace initiale (Figure 40f), ce qui se rapproche plus des conditions rencontrées dans les glaces interstellaires, seules les bandes des polymères de l' α -aminoéthanol sont observées.

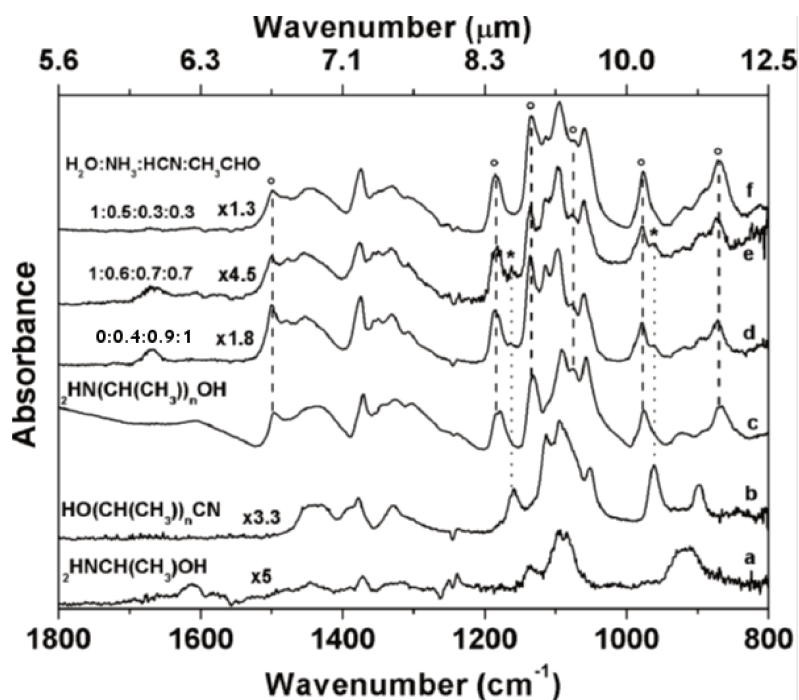


Figure 40 : Comparaison des spectres IR dans la région 800-1800 cm^{-1} de l' α -aminoéthanol à 200 K (a), des polymères de l'hydroxypropionitrile à 210 K (b), des polymères de l' α -aminoéthanol à 220 K (c), du mélange des polymères de l'hydroxypropionitrile et de l' α -aminoéthanol issu du réchauffement de glaces $\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (sans eau, à 220 K) (d) et $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (1:0,6:0,7:0,7 (e) et 1:0,5:0,3:0,3 (f) à 220 K). Les bandes marquées d'un ° correspondent aux polymères de l' α -aminoéthanol, et celles marquées d'un * sont attribuées aux polymères de l'hydroxypropionitrile.

Des calculs de chimie quantique montrent que l' α -aminoéthanol est le produit majoritaire à concentration de NH_3 et de HCN égale. Si l'on ajoute à cela le fait que NH_3 est beaucoup plus abondant que HCN dans les glaces interstellaires, la formation de l' α -aminoéthanol est très certainement prépondérante par rapport à celle du 2-hydroxypropionitrile. Cela est cohérent avec les résultats des expériences présentées dans la Figure 40. Ce résultat serait donc favorable à la première étape de la réaction de Strecker menant vers l'alanine.

L'étude de la première étape de la réaction de Strecker et sa compétition avec la formation d'un hydroxynitrile étant maintenant complète pour les deux plus petits aldéhydes H_2CO et CH_3CHO , le cas de la plus petite des cétones, l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), a été envisagé. Dans un premier temps, nous n'avons considéré que la réaction avec NH_3 menant au 2-aminopropan-2-ol ($\text{NH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$) ([article 2 p.116](#)) (Figure 41).

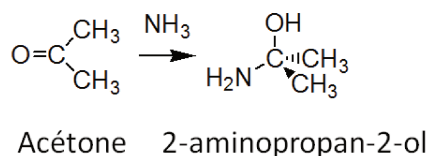


Figure 41 : Formation du 2-aminopropan-2-ol envisagée à partir de l'acétone

Des glaces $\text{NH}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ont été réalisées dans ce but. De manière surprenante, aucune réactivité n'est observée lors du réchauffement de $\text{NH}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. En effet, dans les cas de H_2CO et de CH_3CHO , l'aminool se forme lors du réchauffement d'une telle glace. Cette différence peut être expliquée par l'encombrement stérique plus important pour l'acétone que pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, qui rend plus difficile l'attaque nucléophile, et par sa mobilité réduite par rapport aux deux aldéhydes. Ces facteurs contribuent à augmenter l'énergie d'activation nécessaire pour former le 2-aminopropan-2-ol, de sorte que l'acétone et l'ammoniac subliment avant de pouvoir réagir. En revanche, lorsqu'on rajoute de l'eau à la glace, on observe cette fois-ci la formation d'un produit, que le spectre IR et le spectre de masse permettent d'identifier comme étant le 2-aminopropan-2-ol (Figure 42 & Figure 43). Les bandes IR présentes à 3325 cm^{-1} et 3275 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques du groupement amine $-\text{NH}_2$. Celle à 3092 cm^{-1} est attribuée à l'élongation $-\text{OH}$ d'un alcool. D'autres bandes renforcent l'identification du 2-aminopropan-2-ol à 2973 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} et 910 cm^{-1} (élongations $-\text{C}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}$ et $-\text{C}-\text{N}$, respectivement). La comparaison avec un spectre IR théorique obtenu par calculs de chimie quantique à partir d'un cluster de 10 molécules de 2-aminopropan-2-ol montre des similarités avec le spectre expérimental qui appuient l'identification du 2-aminopropan-2-ol (Figure 42).

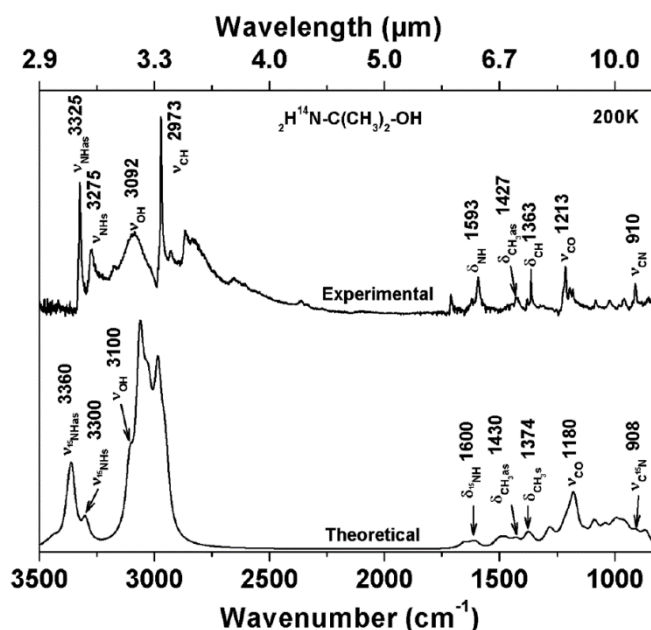


Figure 42 : Spectre IR issu du réchauffement à 200 K d'une glace $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:0,6:0,4 déposée à 20 K (haut) et spectre théorique du $\text{NH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ (bas).

Les fragments observés dans le spectre de masse (Figure 43) lors de la désorption du résidu à 211 K, correspondant à la perte de $-\text{CH}_3$ (m/z 60), $-\text{NH}_3$ (m/z 58), $-\text{H}_2\text{O}$ (m/z 57), NH_3+CH_3 (m/z 43) et $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$ (m/z 42) appuient la présence du 2-aminopropan-2-ol. On observe également le décalage

de +1 dans le résidu issu d'une glace $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{}^{15}\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ pour les fragments contenant ^{15}N : perte de $-\text{CH}_3$ (m/z 61), $-\text{H}_2\text{O}$ (m/z 58), et $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$ (m/z 43).

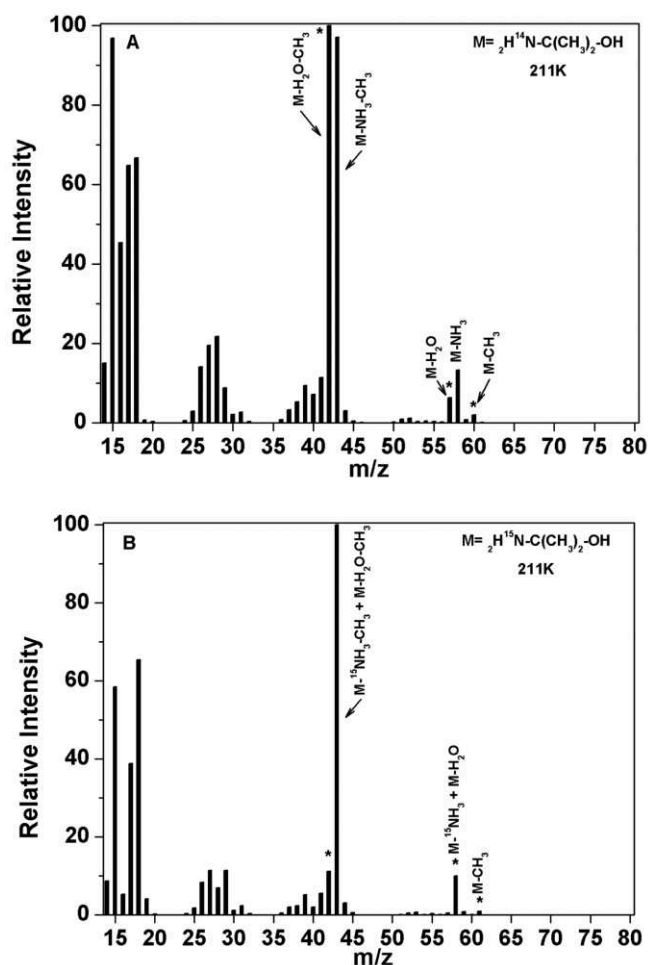


Figure 43 : Spectres de masse de $\text{NH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ à 211 K obtenus lors du réchauffement de glaces $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{}^{14}\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ (A) et $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{}^{15}\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ (B) déposées à 20 K avec le ratio 1:0,6:0,4. La notation M-X indique que l'ion moléculaire a perdu le groupement X.

En suivant la croissance d'une de ses bandes IR caractéristiques (à 910 cm^{-1}) lors du réchauffement, on peut estimer l'énergie d'activation de la réaction à $E_a=42\text{ kJ.mol}^{-1}$. On s'aperçoit alors que cette énergie est proche de l'énergie de désorption de l'acétone (tout juste $E_d=41\text{ kJ.mol}^{-1}$) et supérieure à celle de l'ammoniac ($E_d=25\text{ kJ.mol}^{-1}$), alors que l'énergie de désorption de l'eau ($E_d=47\text{ kJ.mol}^{-1}$) est légèrement supérieure à l'énergie d'activation de la réaction. Ainsi, on met ici en évidence un rôle qui peut être important dans les glaces interstellaires : le piégeage des réactifs dans la phase solide à des températures supérieures à leur température de désorption, permettant des réactions sinon impossibles. En effet, l'ammoniac sublime normalement à 120 K et l'acétone à 140 K. Or la formation du 2-aminopropan-2-ol commence vers 150 K. La présence d'eau permet de conserver une partie de l'ammoniac et de l'acétone en phase solide jusqu'à sa désorption (180 K), et la réaction peut alors avoir lieu. Les calculs de chimie quantique montrent que l'eau joue également un rôle de catalyseur

en participant au transfert de proton pendant la réaction, et en diminuant la barrière énergétique associée à cette étape. La première étape de la réaction de Strecker dans le cas de l'acétone est donc possible dans les glaces interstellaires, puisque l'eau en est le principal constituant. Le rôle de piégeage de l'eau mis en évidence grâce à ces expériences sera utile à la compréhension de certains résultats dans le cadre de l'approche globale (cf p.88). L'eau peut jouer plusieurs rôles dans le cadre de la chimie des glaces. Elle peut être un réactif, comme c'est le cas pour la formation de l'ion isocyanate ($\text{H}_3\text{O}^+ \text{OCN}^-$) à partir de H_2O et HNCO (Theule et al., 2011), ou celle du méthylène glycol ($\text{HO-CH}_2\text{-OH}$) à partir de H_2O et H_2CO (Duvernay, Danger, Theulé, Chiavassa, & Rimola, 2014). Elle peut aussi être un catalyseur grâce à sa capacité à aider le transfert de proton, lors de la formation du carbodiimide (HN=C=NH) par isomérisation du cyanamide (NH_2CN) en présence d'eau par exemple (Duvernay, Chiavassa, Borget, & Aycard, 2004), ou pour la formation de l'hydroxyacétonitrile (HOCH_2CN) à partir de H_2CO et HCN en présence de H_2O (Danger et al., 2014). Enfin, nous avons montré qu'un rôle important de l'eau est de piéger des réactifs dans la phase solide au-delà de leur température de désorption afin de leur permettre de réagir à plus haute température.

Pour terminer cette partie consacrée aux études mécanistiques abordées dans cette thèse, il reste à envisager la compétition de la formation du 2-aminopropan-2-ol à partir de l'acétone avec celle du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile ($\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-CN}$) (article 3 p.127) (Figure 44).

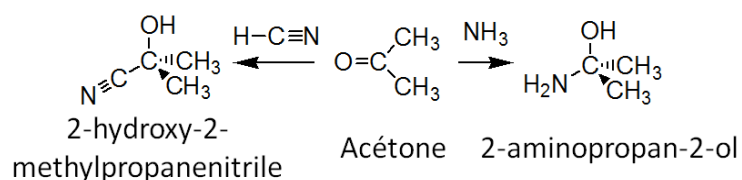


Figure 44 : Compétition entre la formation du 2-aminopropan-2-ol et celle du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile à partir de l'acétone

Ici, aucune réaction n'est observée non seulement lors du réchauffement de $\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mais également lorsqu'on rajoute de l'eau et qu'on réchauffe une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Cette absence de réactivité peut ici encore être expliquée par l'encombrement stérique de l'acétone entravant l'attaque nucléophile de CN^- , et la diffusion probablement plus lente pour l'acétone en raison de sa plus grande taille par rapport au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde. En ce qui concerne la compétition entre la formation du 2-aminopropan-2-ol et celle du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile, les résultats sont ici très clairs : que ce soit à partir d'une glace $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ou $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, seule la formation du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile est observée. La comparaison entre le spectre IR d'une glace $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ réchauffée à 190 K, celui d'un standard de 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile à 20 K ainsi que le spectre théorique du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile

permet de fortement soupçonner la formation du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile dans le résidu (Figure 45A). Les principales bandes caractéristiques du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile visibles dans le résidu sont les elongations CH antisymétriques et symétriques à 2988 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} , l'elongation $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2243 cm^{-1} , les déformations OH à 1188 cm^{-1} et 1097 cm^{-1} , ainsi que les elongations C-OH et C-C $\equiv$ N à 976 cm^{-1} et 874 cm^{-1} . Les nombreuses ressemblances du spectre de masse du résidu avec celui du standard confirment la formation du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile (Figure 45B). Les ions présents aux m/z 70, 58, et 43 correspondent respectivement à la perte de CH_3 , HCN , et $\text{HCN}+\text{NH}_3$.

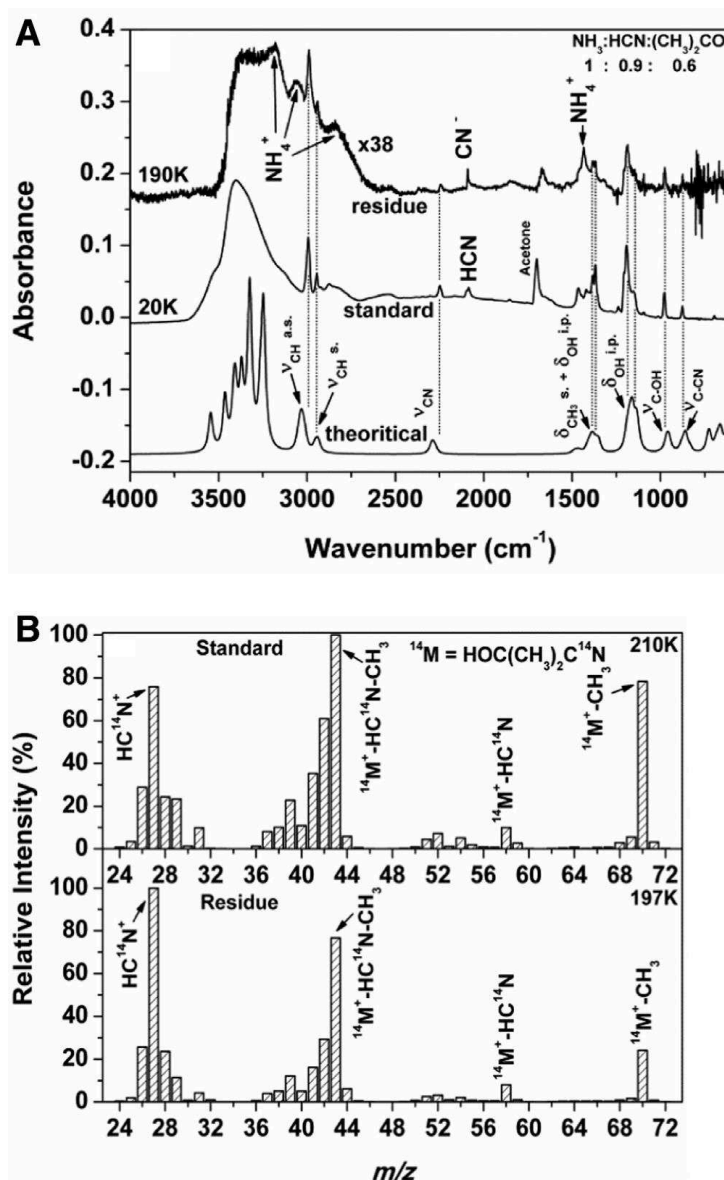


Figure 45 : (A) Spectres IR du résidu d'une glace $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0,9:0,6 déposée à 20 K et réchauffée à 190 K, d'un standard de 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile déposé à 20 K, et spectre théorique du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile. (B) Spectres de masse du standard de 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile à 210 K comparé au résidu à 197 K.

Si la formation du 2-aminopropan-2-ol n'était pas particulièrement attendue lors du réchauffement d'une glace $\text{NH}_3\text{:HCN:}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ puisque nous avons vu que la réaction nécessite la présence d'eau permettant de piéger $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ et NH_3 dans la glace au-delà de leurs températures de désorption, on pourrait s'attendre à le voir se former lors du réchauffement d'une glace $\text{H}_2\text{O:NH}_3\text{:HCN:}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Pourtant, les spectres IR et spectres de masses des résidus de ces glaces sont très similaires à ceux issus des glaces sans eau, et ne montrent que la formation du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile. Ceci est confirmé par le suivi des m/z 60, 61, 70 et 71 lors du réchauffement de glaces $(\text{CH}_3)_2\text{CO:H}_2\text{O:}^{14}\text{NH}_3\text{:HC}^{15}\text{N}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CO:H}_2\text{O:}^{15}\text{NH}_3\text{:HC}^{14}\text{N}$ (Figure 46). Ces quatre ions correspondent à la perte d'un groupement CH_3 par les molécules $\text{H}_2^{14}\text{N-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$, $\text{H}_2^{15}\text{N-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$, $\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}^{14}\text{N}$ et $\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}^{15}\text{N}$, respectivement. On observe bien le décalage de m/z 70 à m/z 71 lié au remplacement de ^{14}N par ^{15}N pour la formation du 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile dans l'expérience utilisant HC^{15}N . En revanche, on n'observe pas le décalage de m/z 60 à m/z 61 qui devrait avoir lieu dans l'expérience utilisant $^{15}\text{NH}_3$ si le 2-aminopropan-2-ol était formé. Le pic au m/z 60 observé à 185 K ne peut donc pas être attribué au 2-aminopropan-2-ol. Il est possiblement dû à une impureté présente dans l'acétone qui sublime en même temps que l'eau.

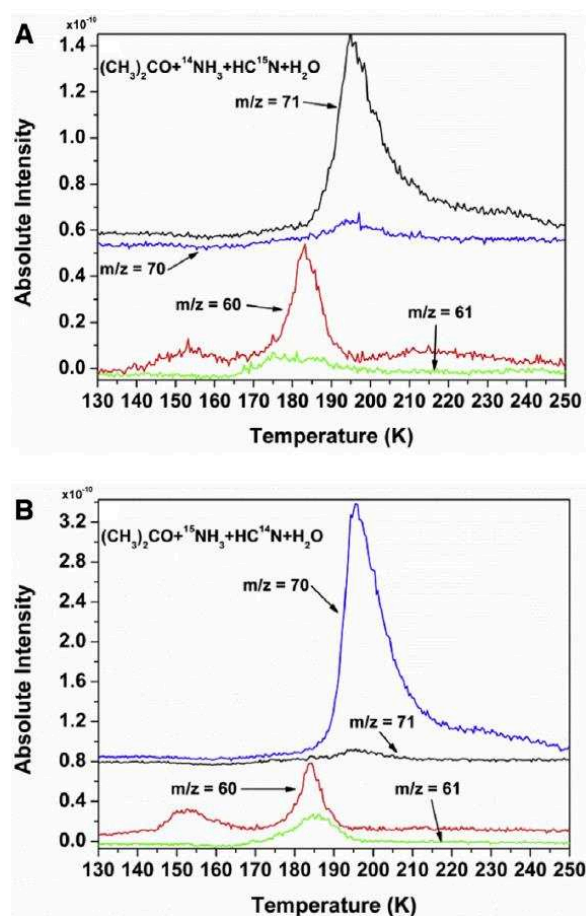


Figure 46 : TPD (Temperature Programmed Desorption) obtenues en suivant les pics à m/z 60, 61, 70 et 71 (voir le texte pour les raisons de ce choix) pendant le réchauffement à 4 K.min^{-1} de glaces (A) $(\text{CH}_3)_2\text{CO:H}_2\text{O:}^{14}\text{NH}_3\text{:HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0,6:0,3 et (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CO:H}_2\text{O:}^{15}\text{NH}_3\text{:HC}^{14}\text{N}$ 1:2:0,6:0,6.

Cela signifie donc que la formation de l'aminool est inhibée par celle de l'hydroxynitrile, puisque nous avons vu que l'acétone peut réagir avec l'ammoniac en présence d'eau. Ce résultat est intéressant car il va à l'encontre de ce qu'il semble se passer dans le cas de l'acétaldéhyde, où la réaction prépondérante est justement la formation de l'aminool. De plus, cela laisse peu d'espoir de former des précurseurs de l'acide α -aminoisobutyrique (AIB $((\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)(\text{COOH}))$) par la réaction de Strecker à partir de l'acétone dans les glaces interstellaires. En revanche, le 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile est un précurseur de l'hydroxyacide $((\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH}))$, détecté dans les météorites. Cet hydroxyacide pourrait être formé à partir du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile lors de l'altération aqueuse au sein d'astéroïdes. La Figure 47 récapitule l'ensemble des réactions relatives à la formation d'aminonitriles – précurseurs d'acides aminés – et d'hydroxynitriles – précurseurs d'hydroxyacides – validées par des expériences sur des analogues de glaces interstellaires, et resitue parmi ces dernières celles étudiées pendant cette thèse.

II. Approche globale

Tous les résidus réalisés pour les différentes études présentées dans cette partie ont été synthétisés à l'aide du dispositif expérimental MICMOC – assez similaire au système AHIA – présenté dans la partie expérimentale (p.59). Ici, à la différence de la partie mécanistique où seuls les effets d'un réchauffement de la glace étaient pris en compte, la glace est irradiée à 77 K avec des photons VUV (principalement à 121,6 nm (lyman α)) pendant son dépôt, avec une dose d'environ 1 photon par molécule déposée, avant d'être réchauffée à 300 K à $\sim 0,1 \text{ K.min}^{-1}$. Le suivi de l'évolution *in situ* se fait par spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF). Les glaces sont toutes constituées d'un mélange de trois espèces : l'eau, le méthanol (CH_3OH), et l'ammoniac (NH_3). En effet, ces trois espèces sont parmi les plus abondantes observées dans les glaces interstellaires, et sont respectivement les principales sources d'oxygène, de carbone réduit et d'azote. Les ratios entre ces trois espèces peuvent varier en fonction des besoins de l'expérience, mais le mélange « canonique » utilisé est le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1. Ce mélange surestime la quantité de méthanol et d'ammoniac par rapport à l'eau, comparé aux abondances que l'on peut trouver dans les glaces interstellaires (qui est plutôt de l'ordre de 5%). Mais cela est nécessaire pour obtenir une quantité de produits formés suffisante pour être détectés par nos techniques d'analyse.

Après sublimation des espèces les plus volatiles et de l'eau, les résidus obtenus de cette manière sont complètement solubles dans des solvants polaires tels que l'eau ou le méthanol. Cette solubilité permet de les analyser *ex situ* avec des techniques comme la chromatographie en phase liquide ou gazeuse, ou encore en infusion dans un spectromètre de masse, comme cela va être notre cas. De ce point de vue, ces résidus peuvent donc être comparés avec la matière organique soluble (SOM) que l'on trouve dans les chondrites carbonées. Nous avons vu dans la partie bibliographique (p.46) que de nombreuses analyses ciblées sur ces résidus ont permis de détecter des molécules telles que des acides aminés, des bases azotées ou même des sucres.

A. Informations sur la composition moléculaire de la phase soluble des résidus

Nous allons maintenant voir ce que peut apporter l'analyse de ces résidus de manière non-ciblée par FT-Orbitrap et chercher le meilleur moyen d'exploiter ces données en utilisant des méthodes de représentation adéquates. Le principe de l'analyse des résidus par FT-Orbitrap est expliqué dans la partie expérimentale (p.66). Nous avons d'abord analysé un résidu « canonique » issu d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1 (article 4 p.140). Une fois l'échantillon traité (cf annexe Attributor (p.177) pour le traitement), on obtient pour chaque mode d'ionisation (positif ou négatif) une liste de formules brutes correspondant aux molécules présentes dans le résidu détectées entre m/z 50 et m/z 400 dans ce mode. Les molécules se répartissent en trois groupes : le groupe CHNO, le plus abondant

dans les deux modes (92% du nombre total d'attributions, 65% de l'intensité totale), le groupe CHN (3% du nombre total d'attributions, 16% de l'intensité totale), et le groupe CHO (5% du nombre total d'attributions, 19% de l'intensité totale), présent uniquement en mode négatif (Figure 48A). Les différences de pourcentage selon que l'on considère ou non l'intensité des pics indiquent que le groupe CHNO contient une plus grande diversité de molécules, mais que l'intensité moyenne des pics correspondant aux molécules des groupes CHO et CHN est supérieure à celle du groupe CHNO. Afin d'estimer la structure générale du squelette carboné dans chacun des trois groupes, on utilise l'équivalent d'aromaticité X_c , introduit par Yassine et al. (Yassine, Harir, Dabek-Zlotorzynska, & Schmitt-Kopplin, 2014), et défini comme suit :

$$\begin{cases} X_c = \frac{2C + N - H - 2mO}{DBE - mO} + 1 \text{ si } DBE > mO \\ X_c = 0 \text{ si } DBE \leq mO \end{cases}$$

Où m est la fraction des atomes d'oxygène impliqués dans des liaisons π au sein de la molécule (0 pour un alcool, 1 pour une cétone, 0,5 pour un acide carboxylique), et DBE (pour *Double Bond Equivalent*) est le nombre d'insaturations défini par $DBE = \frac{2C - H + N + 2}{2}$. A partir des analyses de spectroscopie IRTF effectuées sur nos résidus, comparant la contribution de l'élongation O-H à celle des élongations C=O des amides et des esters, on considère qu'environ la moitié des atomes d'oxygène forment une double liaison en tant que carbonyles, et on choisit par conséquent $m = 0,5$. Les molécules ayant un $X_c < 2,5$ ou une $DBE < 4$ sont considérées comme aliphatiques, celles avec $2,5 \leq X_c < 2,7$ et $DBE \geq 4$ sont considérées comme aromatiques. Enfin, celles ayant un $X_c \geq 2,7$ et $DBE \geq 4$ contiennent des structures poly-aromatiques. La Figure 48B recense les valeurs de X_c pour les différents groupes. 60% des attributions présentent une structure aliphatique, avec une DBE moyenne de 4. Les insaturations sont donc certainement principalement portées par N et O, avec possiblement quelques liaisons C=C ou cycles aliphatiques. Les 40% restant contiennent donc au moins un cycle aromatique, dont 9% qui sont poly-aromatiques. Il semble également que X_c soit corrélé avec le nombre de N et anti-corrélé avec le nombre de O. Cela semble donc indiquer que les structures aliphatiques portent principalement des acides carboxyliques, cétones et alcools, alors que les structures aromatiques sont appauvries en O et contiennent N au sein des cycles, ou sous la forme de nitriles ou d'amides. Le groupe CHO contient quasi-exclusivement des structures aliphatiques (99%), avec une DBE moyenne de 2. A l'inverse, 83% des attributions du groupe CHN contiennent au moins un cycle aromatique.

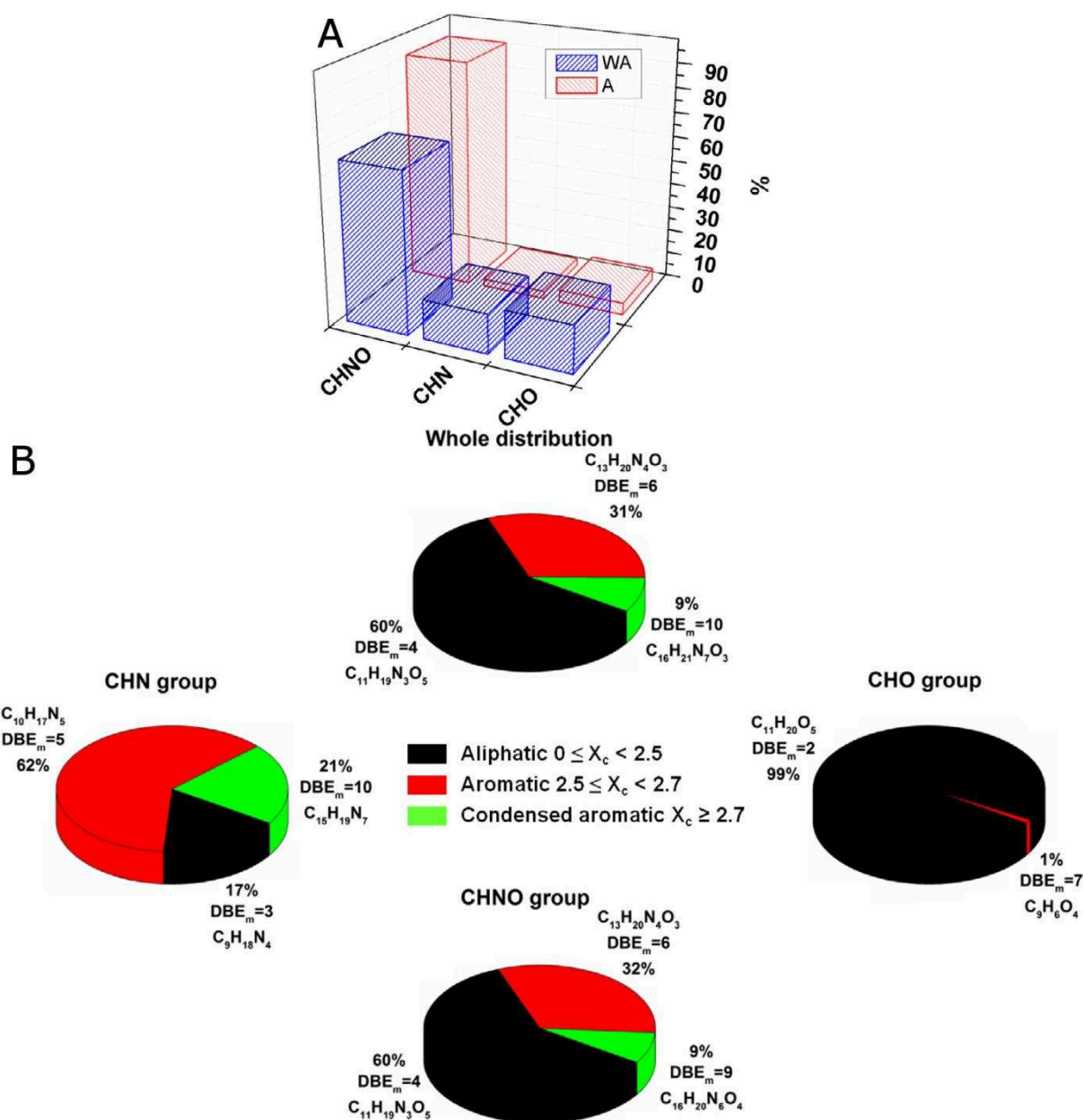


Figure 48 : (A) Pourcentage de chacun des trois groupes CHNO, CHO, et CHN au sein du résidu issu d'une glace $H_2O:CH_3OH:NH_3$ 3:1:1, en terme de nombre d'attributions (A pour Average) ou pondéré par l'intensité des pics correspondant aux attributions (WA pour Weighted Average). L'ensemble des attributions des modes positif et négatif est pris en compte. (B) Estimation de l'insaturation du squelette carboné des molécules pour chacun des trois groupes CHNO, CHO, et CHN, basée sur la valeur de l'équivalent d'aromaticité X_c . Les formules stœchiométriques moyennes de chaque région sont également indiquées.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des différents types de molécules présents dans le résidu, nous avons utilisé une cartographie des diagrammes de Van Krevelen qui a été développée à partir d'analyses de matière organique naturelle. Cette cartographie définit 8 zones dans le diagramme H/C fonction de O/C (Figure 49A). On peut voir sur la Figure 49B l'ensemble des attributions du résidu dans les deux modes d'ionisation, positif et négatif, dans un diagramme H/C fonction de O/C, ce qui donne une idée de la manière dont elles sont réparties entre les différentes zones. La zone 1 correspond aux espèces saturées, tels que les hydrocarbures et les alcools. La zone 2a correspond à

de longues chaînes alkyles contenant des aldéhydes ou des acides carboxyliques. Les zones 2b et 2c sont également associées à de longues chaînes alkyles, mais plus riches en O (2c plus riche que 2b). La zone 3a correspond à des hydrocarbures insaturés contenant des cycles aromatiques, et appauvris en O. La zone 3b correspond aux molécules apparentées aux lignines (famille de macromolécules polymères, un des composants principaux du bois). La zone 3c est associée aux molécules faiblement aromatisées enrichies en O. Enfin, la zone 4 correspond aux molécules poly-aromatiques. On voit sur la Figure 50 que les attributions se répartissent principalement dans les zones 2a, 2b, 2c et 3b, avec une grande majorité dans la zone 2a. Les trois zones 2a, 2b et 2c correspondent à des familles regroupant des chaînes aliphatiques, linéaires ou ramifiées, légèrement insaturées et contenant différents groupes fonctionnels tels que des esters, des amides, des amines ou des alcools. La famille 3b regroupe des molécules portant des groupes fonctionnels semblables, mais portés par un squelette carboné plus insaturé incluant potentiellement des cycles aromatiques.

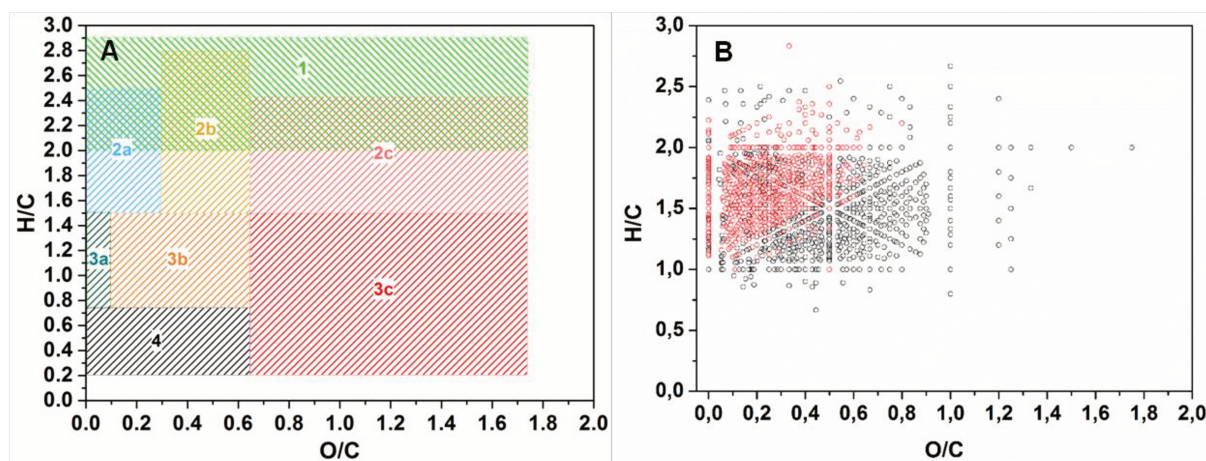


Figure 49 : (A) Régions d'un diagramme de Van Krevelen associées à différentes familles de molécules, utilisées pour caractériser des mélanges complexes (Hockaday et al., 2009; Sleighter & Hatcher, 2007). Voir le texte pour la description des régions. (B) Attributions au sein du résidu en mode d'ionisation positif (rouge) et négatif (noir), montrant leur répartition entre ces diverses régions.

Après avoir déterminé l'abondance de chaque famille au sein de notre résidu, nous avons voulu comparer ces résultats aux analyses VHRMS par FTICR effectuées dans la littérature sur la matière organique soluble de plusieurs familles de météorites. Cette comparaison montre que notre résidu présente plus de similarités avec la matière organique soluble des chondrites carbonées telles que la météorite de Murchison qu'avec des chondrites ordinaires (telles que la météorite de Softmany (Schmitt-Kopplin et al., 2012) ou les météorites de Novato (Jenniskens et al., 2014)). En effet, chez ces dernières, le groupe CHO est prédominant, alors que c'est le groupe CHNO qui est majoritaire pour la météorite de Murchison. Ce groupe CHNO est plus insaturé que le groupe CHO, pareillement à notre résidu. La répartition de la SOM au sein des différentes familles chimiques ressemble beaucoup à celle du groupe CHNO de notre résidu, comme le montre la Figure 50. On peut

remarquer que la zone 2c – correspondant à des chaînes alkyles enrichies en O – est nettement plus fournie lorsqu'on ajoute la contribution du groupe CHO (5% pour la distribution CHNO contre 22% pour la somme des contributions CHNO + CHO). Cela implique que le groupe CHO contient d'intenses pics correspondant à des chaînes alkyles riches en oxygène.

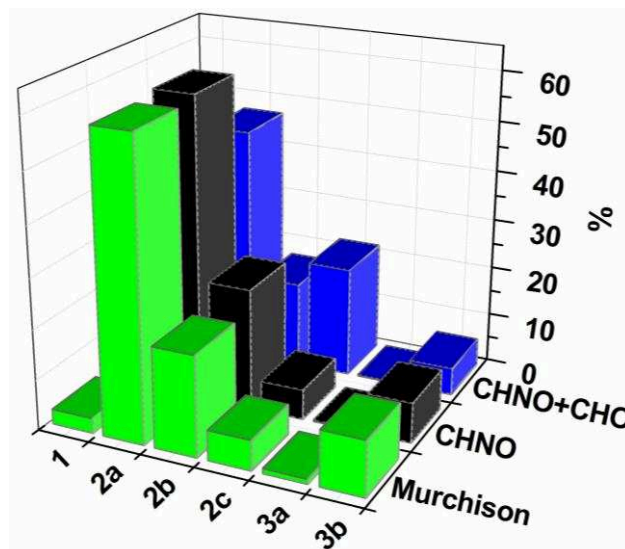


Figure 50 : Comparaison des différentes familles chimiques détectées à la fois dans le résidu organique issu d'une glace $H_2O:CH_3OH:NH_3$ 3:1:1 (en noir uniquement au sein du groupe CHNO, en bleu au sein des groupes CHNO et CHO, dans les deux cas pondéré par l'intensité) et dans la matière organique soluble (SOM) de la météorite de Murchison. (1) Structures saturées $-OR/-NR_1R_2$ (2a) Chaînes alkyles contenant $COOH/CONH_2$ (2b) Chaînes alkyles contenant $(-COOR)_n/(-CONR_1R_2)_n/-NR_1R_2$ (2c) Chaînes alkyles enrichies en O $(-COOR)_n/-OR$ contenant peu de N (3a) structures conjuguées contenant possiblement des groupes phényles enrichis en N avec quelques fonctions O (3b) Structures conjuguées contenant possiblement des groupes phényles $(-COOR)_n/(-CONR_1R_2)_n/-NR_1R_2$

Cela nous conforte dans l'idée que nos résidus peuvent être vus comme des analogues de la SOM des chondrites carbonées, et que ce sont bien les processus énergétiques et thermiques utilisés pour la formation de ces analogues qui sont à l'origine d'une partie de la richesse moléculaire que l'on trouve dans ces chondrites carbonées. Néanmoins, des différences importantes demeurent entre la matière organique météoritique et nos résidus, en particulier le ratio élémentaire N/C, nettement plus élevé dans notre résidu que dans la SOM de Murchison ($N/C=0,03$ pour la SOM de Murchison contre $N/C=0,2$ dans le résidu). La raison la plus évidente pour expliquer cette différence est la surabondance de NH_3 dans le mélange $H_2O:CH_3OH:NH_3$ 3:1:1 par rapport aux abondances attendues dans les glaces interstellaires. De plus, aucun processus d'altération secondaire (hydrothermalisme ou métamorphisme) n'est simulé dans la formation de notre résidu. Or il est certain que ces processus ont un impact sur la composition de la matière organique que l'on retrouve dans les météorites. Si ces résultats paraissent prometteurs, ils demandent donc toutefois à être confirmés par d'autres expériences, en particulier l'analyse dans les mêmes conditions que nos résidus par FT-Orbitrap de SOM météoritique.

B. Impact de la composition de la glace et de l'altération des résidus sur la phase soluble

Après une analyse approfondie d'un résidu issu d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1 irradiée pendant 48h, la suite logique de cette étude consiste à s'intéresser aux effets de la variation des conditions de formation du résidu sur sa composition finale (article 5 p.154). Les paramètres qui ont été étudiés sont : les proportions entre les constituants de la glace initiale, le temps de dépôt conjoint à l'irradiation, ainsi que l'effet d'une sur-irradiation du résidu une fois formé. Dans ce but, 15 échantillons ont été réalisés. Le Tableau 6 présente un résumé des paramètres utilisés pour la formation de ces résidus. La plupart des échantillons ont été réalisés en triplicata, afin de pouvoir calculer les écarts types des valeurs pertinentes pour notre analyse et juger de la robustesse du raisonnement. Trois échantillons ont également été réalisés pour le mélange 3:1:5, mais seulement deux des échantillons étaient exploitables. En effet, le mélange 3:1:5 produit une très faible quantité de résidu par rapport aux autres proportions utilisées, au point qu'un des trois échantillons ne contenait pas suffisamment de résidu pour réaliser les analyses IR ou VHRMS.

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour réaliser les 15 échantillons

$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$	Temps de déposition/irradiation	Sur-irradiation du résidu	Nombre d'échantillons
3:1:1	48h	-	3
3:1:0.2	48h	-	3
3:1:5	48h	-	2
10:1:1	48h	-	3
3:1:1	48h	48h	3
3:1:1	16h	-	1

L'analyse Orbitrap de chaque échantillon est précédée d'un blanc, qui consiste en du méthanol ultrapure – le même que celui utilisé pour solubiliser les résidus – pipeté dans un tube Eppendorf. Une fois l'échantillon analysé, les données obtenues doivent être nettoyées des contaminations et des artefacts de mesure avant de pouvoir être interprétées. Pour ce faire, on utilise la représentation MDvEM décrite dans la partie bibliographique (p.49). Plusieurs étapes sont nécessaires pour nettoyer les données. Tout d'abord, chaque pic du spectre de masse a un profil gaussien, dont nous devons extraire le maximum. Ainsi, on cherche les changements de signe de l'interpolation linéaire de la dérivée du signal, qui permet de localiser le maximum. Seul le maximum de chaque profil gaussien est conservé. Puis, on ne conserve que les pics qui font partie de la distribution principale du diagramme MDvEM, puisque ceux situés en dehors de cette distribution en forme de fuseau ont des défauts de masse incompatibles avec une formule brute plausible ne contenant que des atomes de C,

H, N et O. Les pics les plus intenses induisent également des artefacts de ringing, qui sont supprimés (cf Figure 51). Enfin, tous les pics restant qui se trouvent également dans le blanc associé sont retirés, quelles que soit les intensités relatives. Cette approche conservative est choisie parce qu'il est risqué de comparer l'intensité d'un pic entre deux échantillons analysés par FT-Orbitrap. En effet, l'intensité dépend du taux d'ionisation de l'espèce, et ce taux varie en fonction de l'environnement. Ainsi, on pourrait avoir une contamination dans le blanc qui présente un pic plus intense dans l'échantillon uniquement parce qu'elle s'ionise mieux en présence du résidu, par exemple. La Figure 51 montre un exemple du diagramme MDvEM d'un échantillon avant et après le nettoyage des données. Le lecteur peut se référer à l'annexe sur l'utilisation du logiciel Attributor pour plus de détail (p.177).

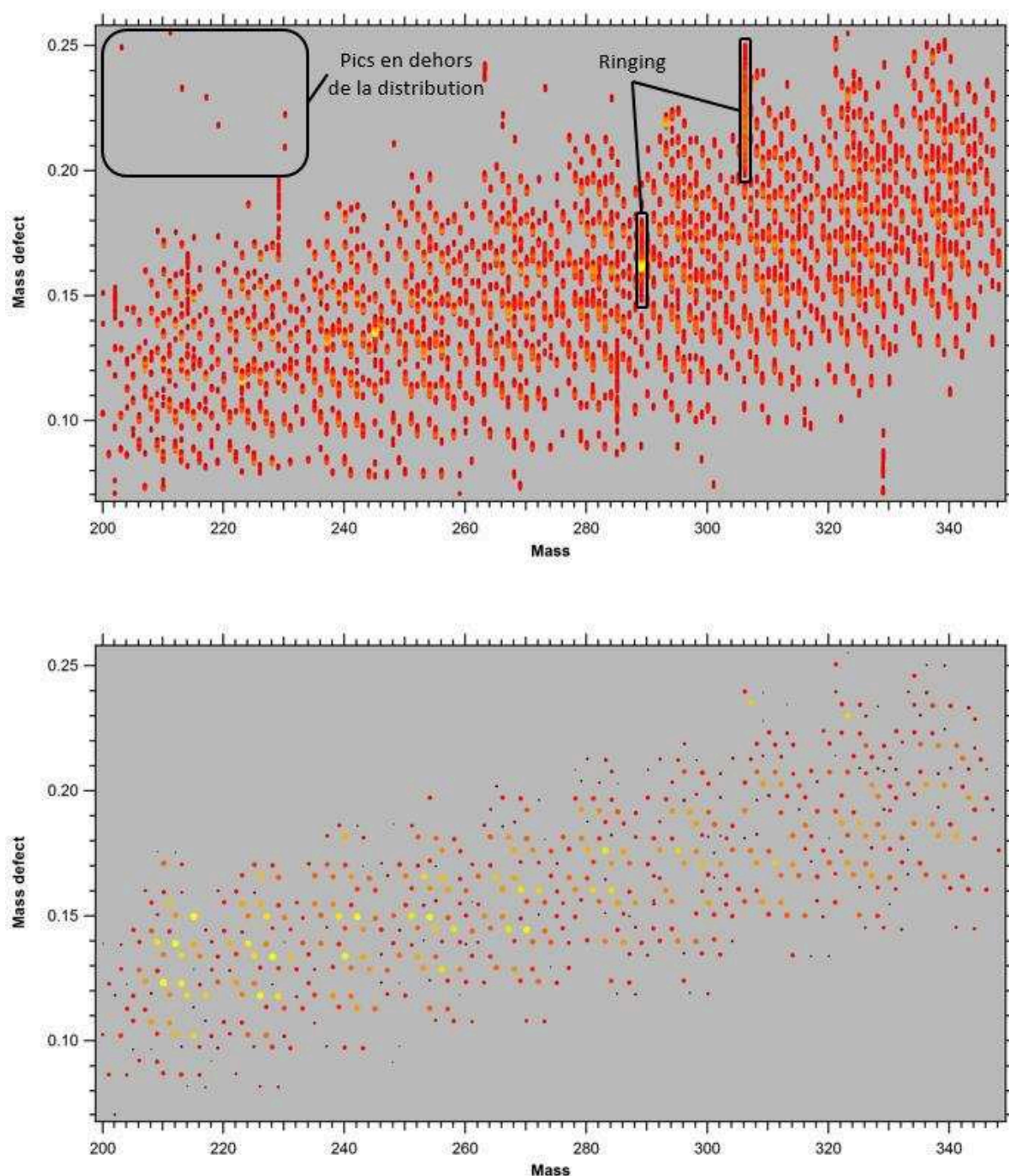


Figure 51 : Diagramme MDvEM d'un résidu obtenu à partir d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:0,2 avant (haut) et après (bas) nettoyage des données. La couleur et la taille des points représentent l'intensité de chaque pic.

Une formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$ est générée pour chaque pic restant, avec les deux restrictions suivantes : les ions radicalaires ne sont pas considérés, et on n'autorise que des formules qui vérifient les règles de Lewis. La formule ayant la masse la plus proche de la valeur expérimentale est conservée si l'erreur est inférieure à 1 ppm. Sinon, le pic est laissé sans attribution. Comme la source d'ionisation utilisée est l'ionisation par électronébulisation (ESI), qui limite la fragmentation des ions, on considère que les formules calculées correspondent aux ions $[\text{M}+\text{H}]^+$ et $[\text{M}-\text{H}]^-$ en mode positif et

négatif, respectivement. Il suffit donc de soustraire un H^+ de la formule en mode positif et d'ajouter un H^+ en mode négatif pour obtenir la formule des molécules d'origine. Une fois que les formules brutes ont été attribuées, les valeurs moyennes de la DBE et des rapports $\frac{N}{C}$ et $\frac{O}{C}$ sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$DBE = \frac{\sum_i (2n_{C_i} + 2 - n_{H_i} + n_{N_i})}{\sum_i 2} ; \quad \frac{N}{C} = \frac{\sum_i n_{N_i}}{\sum_j n_{C_j}} \text{ et } \frac{O}{C} = \frac{\sum_i n_{O_i}}{\sum_j n_{C_j}}$$

Où n_{X_k} est le nombre d'atomes de X dans la formule moléculaire du pic numéro k et DBE est le nombre d'insaturations. Il est à noter que le même poids est donné à toutes les attributions, sans tenir compte de l'intensité des pics correspondant. Ce choix a été fait car comme expliqué dans le paragraphe précédent, les variations d'intensité peuvent être dues à d'autres facteurs que l'abondance de l'ion, telles que le pH ou l'efficacité d'ionisation. Les valeurs de la DBE et des rapports $\frac{N}{C}$ et $\frac{O}{C}$ sont d'abord calculées séparément pour le mode positif et le mode négatif. Si l'on trace la DBE en fonction du rapport $\frac{N}{C}$ pour chaque attribution, les points se répartissent en deux groupes distincts en mode positif, et en un seul en mode négatif, comme l'illustre la Figure 52.

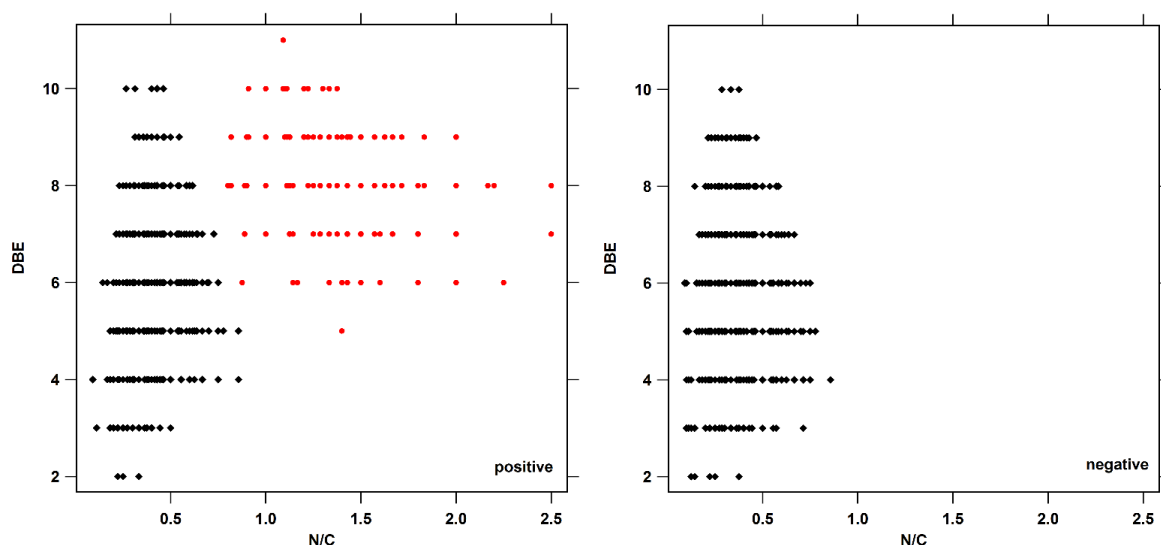


Figure 52 : Ensemble des attributions trouvées (entre m/z 200 et m/z 350) dans un résidu 3:1:1 (48h) placées dans un diagramme DBE en fonction du rapport N/C, en mode d'ionisation positive (gauche) et négative (droite). En mode d'ionisation positive, les deux distributions distinctes sont identifiées par les couleurs noire et rouge.

Les attributions présentes au sein de la distribution commune aux modes positif et négatif (en noir dans la Figure 52) sont alors moyennées ensemble, pour donner les valeurs finales de DBE, $\frac{N}{C}$ et $\frac{O}{C}$. Si une même attribution est trouvée en mode positif et négatif, elle n'est comptée qu'une seule fois dans le calcul des moyennes, pour ne pas donner deux fois plus de poids aux molécules ionisables dans les deux modes. Les attributions qui constituent la distribution uniquement détectée en mode positif sont moyennées séparément. Ces valeurs moyennes sont finalement représentées dans des

diagrammes *DBE* en fonction de $\frac{N}{C}$ et *DBE* en fonction de $\frac{O}{C}$ pour comparer les différents échantillons (Figure 54).

Ce type d'analyse de données VHRMS sur des analogues de résidus de glaces interstellaires est novateur et mérite d'être comparé aux analyses de spectroscopie IR qui sont beaucoup plus répandues dans ce domaine. Nous présentons donc dans un premier temps les analyses IR des différents échantillons.

1. Analyses IR

Les spectres IR de chaque échantillon sont présentés dans la Figure 53. Les bandes infrarouges y sont marquées d'une lettre, et sont attribuées dans le Tableau 6. Le HMT est détecté dans tous les échantillons, comme attendu de l'irradiation suivie du réchauffement de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (Bernstein et al., 1995; Vinogradoff, Rimola, et al., 2012; Vinogradoff, Duvernay, Danger, Theulé, & Chiavassa, 2011), grâce à deux bandes caractéristiques de l'élongation C-N, à 1233 et 1005 cm^{-1} . Pour vérifier que la durée de dépôt conjointe à l'irradiation n'influe pas sur la composition du résidu, on compare deux résidus issus de la même glace 3:1:1, l'une déposée/irradiée pendant 48h, l'autre pendant 16h. Les spectres IR des deux échantillons présentent les mêmes bandes, dans les mêmes proportions, mais avec une absorbance totale plus faible pour le résidu déposé/irradié pendant 16h. Cela confirme que la durée de dépôt/irradiation influe uniquement sur la quantité de résidu produit, mais pas sur la composition.

Bien que la plupart des bandes soient partagées par tous les spectres, les intensités relatives entre ces bandes varient d'un échantillon à l'autre, en fonction de la composition initiale de la glace. En particulier, le rapport entre la bande à 1745 cm^{-1} (f) (groupe acide ou ester) et celle à 1665 cm^{-1} (g) (groupe azoté contenant un carbonyle, tel que les amides) semble être un bon indicateur de la variation de la quantité d'azote dans les résidus. En effet, si l'on compare les résidus issus de glaces contenant des proportions croissantes d'ammoniac, c'est-à-dire respectivement les mélanges 3:1:0,2 ; 3:1:1 et 3:1:5 ; on observe que l'aire de la bande f décroît relativement à la bande g, pour un rapport des aires de f/g de 5 ; 0,9 et 0,4 respectivement. Cela montre que plus la glace est riche en ammoniac, plus la quantité d'azote incorporée au résidu est importante, ce qui semble être un résultat intuitif. On voit également que le spectre du résidu 3:1:5 est environ un ordre de grandeur plus faible en absorbance que les autres résidus. Cela pourrait s'expliquer par le fait que moins de carbone est disponible dans un mélange 3:1:5 que dans un mélange 3:1:1, ce qui produirait moins de molécules dans le résidu car le carbone est nécessaire à la formation du squelette carboné des espèces présentes dans le résidu. Néanmoins, la glace 10:1:1 contient proportionnellement encore moins de carbone que la glace 3:1:1, et elle produit pourtant autant de résidu que cette dernière au

vu de l'absorbance totale. Il semble donc que la dilution du carbone ne soit pas la principale cause de la diminution de la quantité de résidu.

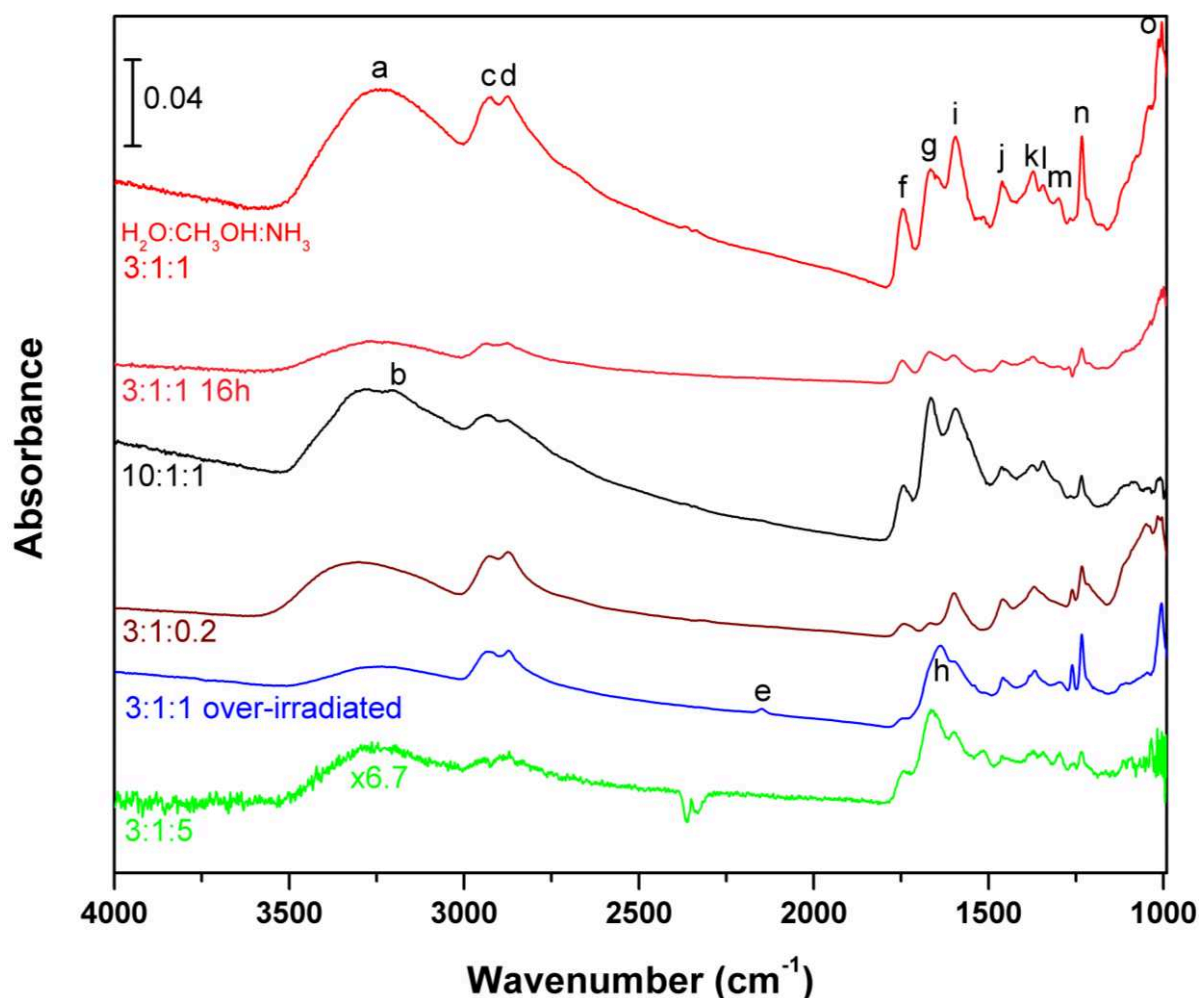


Figure 53 : Spectres infrarouges à 295 K des résidus présentés dans le tableau. Pour les résidus réalisés en triplicata, le spectre d'un seul des résidus est montré, par souci de clarté. Le spectre du résidu 3:1:5 a été agrandi 6,7 fois. Les bandes infrarouges sont marquées d'une lettre et identifiées dans le Tableau 6

Pour ce qui est du rapport entre les différentes bandes, on peut remarquer que les résidus 10:1:1 et 3:1:5 se ressemblent. Le rapport entre les bandes f et g est proche (0,3 pour 10:1:1, 0,4 pour 3:1:5), indiquant que le résidu issu d'une glace 10:1:1 est riche en azote. Cela est confirmé par la présence de la bande b à 3203 cm⁻¹ qui n'est visible que dans ces deux résidus et correspond à l'élongation N-H d'un amide ou d'une amine. Il semble donc qu'une augmentation de la quantité d'eau dans la glace de départ mène également à une augmentation de la quantité d'azote incorporée dans le résidu, ce qui est moins intuitif. Une explication à ce phénomène pourrait venir du rôle de l'eau qui a été mis en évidence dans la partie résultat sur les études mécanistiques (p.71), où l'on a montré que l'acétone ne réagissait en phase solide avec l'ammoniac qu'en présence d'eau permettant de piéger les réactifs au-delà de leur température de désorption. De la même manière, l'excès d'eau dans la glace 10:1:1 pourrait augmenter la réactivité de NH₃ en le maintenant plus longtemps en phase solide lors du

réchauffement, permettant d'incorporer plus d'azote dans le résidu. L'eau pourrait également agir sur la réactivité des radicaux en isolant ces derniers, limitant ainsi leur recombinaison locale à basse température, et permettant de former de nouvelles espèces lors de leur diffusion pendant le réchauffement (Butscher et al., 2015).

Enfin, le résidu sur-irradié pendant 48h, qui sera étudié plus en détail dans la section suivante (p.97), se différencie des autres par la présence de deux bandes à 2148 (e) et 1638 cm^{-1} (h), attribuées respectivement à l'élongation $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ et l'élongation $\text{C}=\text{N}$ (ou la déformation NH). La position de cette élongation $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ est caractéristique de la présence d'isocyanates.

Table 1 : Position et attribution des bandes IR présentes dans les spectres des résidus

Lettre dans la Figure 53	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
a	3245	V_{OH}
b	3203	V_{NH}
c	2930	V_{CH} a.s.
d	2874	V_{CH} S.
e	2148	$\text{V}_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$
f	1745	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ esters/acides ¹
g	1665	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ amides/acide carbamique ¹
h	1638	δ_{NH} ou $\text{v}_{\text{C}=\text{N}}$
i	1595	v_{COO^-} a.s. ^{2,4}
j	1460	δ_{CH} (CH_3)
k	1372	δ_{CH_2} de HMT ³
l	1343	v_{COO^-} S. ⁴
m	1299	?
n	1233	v_{CN} de HMT ³
o	1005	v_{CN} de HMT ³

¹(Muñoz Caro & Schutte, 2003) ²(Schutte et al., 1999) ³(Bernstein et al., 1995) ⁴(Muñoz Caro et al., 2014)

L'analyse IR nous donne une vue d'ensemble des fonctions chimiques que l'on trouve dans les résidus. On sait également que la diversité moléculaire au sein de ces résidus est bien plus importante que ce qu'on peut observer par spectroscopie IR (Danger, Orthous-Daunay, et al., 2013). On va donc maintenant comparer les résultats de l'analyse IR à ceux de l'analyse par FT-Orbitrap, afin de déterminer si les tendances observées par spectroscopie IR se retrouvent lorsqu'on prend en compte toute la diversité moléculaire.

2. Analyses VHRMS

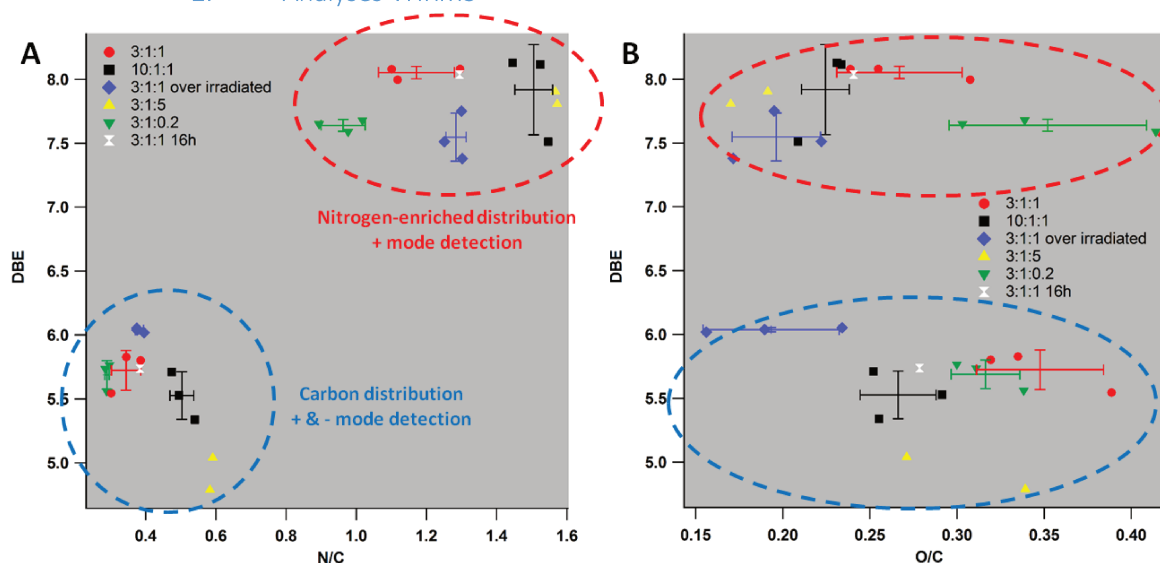


Figure 54 : Diagrammes représentant les moyennes et les écarts types de la DBE et des rapports N/C (A) ou O/C (B) des résidus présentés dans le tableau. L'ellipse bleue délimite la distribution « carbonée » commune aux modes positif et négatif. L'ellipse rouge délimite la distribution enrichie en azote détectée uniquement en mode positif.

La Figure 54 résume l'ensemble des données traitées issues de l'analyse par FT-Orbitrap des résidus, sur la gamme m/z 200-350, au sein de deux diagrammes représentant la DBE en fonction des rapports $\frac{N}{C}$ et $\frac{O}{C}$. Le premier résultat qu'il faut souligner est que les variations observées entre les différents types de résidus sont suffisamment significatives par rapport à la variabilité entre les répliques d'un même résidu, de sorte qu'il est possible de valider le fait que ces variations sont bien dues aux différences de conditions de formation des résidus. On observe bien les deux distributions évoquées plus tôt : une distribution « carbonée », détectée dans les deux modes d'ionisation, ayant un rapport $\frac{N}{C}$ moyen variant entre 0,2 et 0,6, et une DBE moyenne dans l'intervalle [5 ; 6], entourée en bleu dans la Figure 54 ; et une distribution enrichie en azote, détectée uniquement en mode positif, avec un rapport $\frac{N}{C}$ moyen bien supérieur, allant de 0,9 à 1,6, et une DBE plus élevée (entre 7 et 9). Les molécules présentant de tels rapports $\frac{N}{C}$ alliés à une telle DBE pourraient être des structures de type triazine (hétérocycles aromatiques composés de carbone et d'azote) (Gautier et al., 2016) ou éventuellement des polymères de HCN, même si ces derniers devraient normalement être également détectés en mode négatif (Somogyi et al., 2012).

Nous avons vu en spectroscopie IR que le temps de dépôt/irradiation semblait n'influer que sur la quantité de résidu produit et non sur sa composition. Ce résultat est confirmé ici, puisque les rapports $\frac{O}{C}$ et $\frac{N}{C}$ moyens, ainsi que la DBE moyenne du résidu issu de 16h de dépôt/irradiation d'une glace 3:1:1 sont à l'intérieur de l'écart type des valeurs correspondant aux résidus 3:1:1 déposés pendant 48h, et ce pour les deux distributions.

La comparaison des résidus issus de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:0,2, 3:1:1, et 3:1:5 corrobore l'analyse IR, puisque le rapport $\frac{N}{C}$ moyen de ces résidus augmente avec la quantité de NH_3 dans la glace initiale. C'est le cas pour les deux distributions. D'autre part le rapport $\frac{O}{C}$ moyen varie très peu entre ces résidus, ce qui n'est pas inattendu puisque le rapport entre O et C est constant dans toutes ces glaces.

L'effet de la quantité d'eau dans la glace initiale sur le résidu peut être observé si l'on compare les résidus provenant de glaces 10:1:1 et 3:1:1. On s'aperçoit que le rapport $\frac{N}{C}$ moyen des résidus 10:1:1 est supérieur à celui des résidus 3:1:1, pour les deux distributions, alors même qu'il y a moins d'azote disponible dans la glace 10:1:1 que dans la glace 3:1:1. L'incorporation de l'azote dans les résidus 10:1:1 est même très efficace, puisque le rapport $\frac{N}{C}$ atteint presque celui des résidus 3:1:5, pourtant issus d'une glace beaucoup plus riche en azote. Ce résultat est cohérent avec les rapports des bandes f et g obtenus pour ces résidus dans les spectres IR, et appuie les deux hypothèses sur le rôle de l'eau dans ces glaces, augmentant la richesse de la chimie de l'azote, soit par effet de piégeage de l'ammoniac par l'eau, soit par dilution à basse température empêchant la recombinaison locale des radicaux formés par l'irradiation. Cet enrichissement en azote dans le résidu a également été observé lors des analyses XANES de résidus provenant de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CO}:\text{NH}_3$ 100:50:1:1 (Nuevo et al., 2011), avec un résidu 14 fois plus enrichi en azote que la glace initiale. De manière surprenante, la situation est inversée pour le rapport $\frac{O}{C}$. Les résidus 3:1:1 ont des rapports $\frac{O}{C}$ supérieurs à ceux des résidus 10:1:1. Il se pourrait que la chimie induisant une plus grande incorporation d'azote dans le résidu se fasse au détriment de l'oxygène. Cela semble en tout cas indiquer que la majeure partie de l'oxygène incorporé au résidu est apporté par le méthanol et non par l'eau. Autrement, l'augmentation de la quantité d'eau dans la glace se traduirait certainement par une augmentation du rapport $\frac{O}{C}$.

Enfin, l'analyse VHRMS des résidus 3:1:1 sur-irradiés à température ambiante pendant 48h montre que la partie soluble de ces résidu est nettement appauvrie en O par rapport aux résidus 3:1:1 classiques, avec des rapports $\frac{O}{C}$ inférieurs à tous les autres résidus pour la distribution « carbonée ». Cet appauvrissement en O pourrait être expliqué par une décarbonylation ou une déshydratation de groupements carbonyles qui pourrait libérer CO ou H_2O en phase gazeuse, diminuant ainsi la quantité d'oxygène dans les résidus. La bande des isocyanates présente dans le spectre IR à 2148 cm^{-1} pourrait aller dans ce sens, puisqu'elle pourrait provenir de la dégradation d'une amide (Duvernay, Chiavassa, Borget, & Aycard, 2005) ou d'un acide carbamique (Bossa, Theulé, Duvernay, Borget, & Chiavassa, 2008) lors de la sur-irradiation, montrant que des groupes carbonyles peuvent

effectivement être dégradés par sur-irradiation. Comme nous allons le voir en détail dans la partie suivante, la sur-irradiation produit de la matière organique insoluble, qui ne peut donc pas être analysée par Orbitrap. Ces résultats montrent donc que la sur-irradiation induit également des modifications tangibles sur la partie du résidu qui demeure soluble, laissant supposer une certaine continuité dans l'altération provoquée par cette sur-irradiation.

Ces résultats nous permettent de dresser une première cartographie de l'évolution des résidus en fonction de leurs conditions de formation et d'altération. Ces analyses nous renseignent non seulement sur la composition des résidus, mais il est également possible d'en déduire des informations sur la réactivité menant à ces résidus. Ainsi nous avons vu le rôle primordial de l'eau, induisant une meilleure incorporation d'azote dans les résidus, vraisemblablement par la combinaison d'un effet de piégeage des réactifs en phase solide pendant le réchauffement et d'un effet de dilution à basse température limitant la recombinaison locale des radicaux formés par irradiation. L'eau semble en revanche avoir peu d'influence sur la chimie de l'oxygène, laissant penser que la majeure partie de l'oxygène incorporé au résidu a pour origine le méthanol plutôt que l'eau. D'autre part, nous avons pu établir qu'il existe une relation directe entre la quantité d'ammoniac dans la glace et la quantité d'azote dans le résidu. Si l'on relie cela aux analyses FT-ICR réalisées sur la SOM de la météorite de Murchison (Schmitt-Kopplin et al., 2010), on y trouve un rapport $\frac{O}{C}$ moyen de 0,2, qui serait compatible avec la partie soluble de notre résidu 3:1:1 sur-irradié, mais le rapport $\frac{N}{C}$ moyen de la SOM de Murchison est bien inférieur (0,03) à tous ceux de nos résidus, y compris les résidus 3:1:0,2 contenant le moins d'azote. Il faut bien garder en tête que l'évolution subie par la matière organique des météorites est plus complexe que celle recrée au sein de nos résidus, puisqu'elle inclut des processus d'altération secondaires comme le métamorphisme et l'altération aqueuse.

C. De la matière organique soluble à la matière organique insoluble

Les résidus obtenus lors du réchauffement de glaces irradiées lors du dépôt sont totalement solubles dans le méthanol. Or nous avons vu dans la partie bibliographique (p.34) que l'on trouve dans les chondrites carbonées de la matière organique soluble (SOM) mais aussi de la matière organique insoluble (IOM) (Pizzarello et al., 2006). Nous allons maintenant nous intéresser à la relation qu'il peut y avoir entre ces deux types de matière organiques.

Lorsqu'on cherche à faire varier les différents paramètres (proportions initiales des espèces dans la glace, temps de dépôt, vitesse de réchauffement par exemple) lors de la formation du résidu pour en étudier les conséquences sur les produits formés, on en arrive forcément à considérer la durée d'irradiation UV. On peut imaginer des composés réfractaires à la surface de grains qui se retrouvent

dans des régions telles que la périphérie du disque protoplanétaire où le flux UV est important, et donc ces composés – déjà issu de glaces irradiées puis réchauffées – peuvent continuer d’être irradiés. Pour représenter cela, nous avons réalisé un résidu dans les mêmes conditions que d’habitude (i.e. irradié pendant le dépôt à 77 K, puis réchauffé à 300 K à $\sim 0,1 \text{ K.min}^{-1}$), puis avons ré-irradié ce résidu une fois formé à température ambiante pendant 73h ([article 6 p.163](#)). Alors que pendant la formation du résidu, une dose d’environ 1 photon par molécule est assurée par le fait que l’irradiation a lieu pendant le dépôt, lors de la sur-irradiation du résidu, ce sont uniquement les premières dizaines de nanomètres (Bennett, Pirim, & Orlando, 2013) qui absorbent l’intégralité du flux UV, puisque le pouvoir de pénétration des photons UV dans le résidu est très faible. L’analyse IR sonde quant à elle toute l’épaisseur du résidu, il est donc attendu que le spectre IR soit peu modifié par cette sur-irradiation, puisque la majeure partie du résidu a été protégée des UV et n’a donc pas été modifiée. C’est effectivement le cas, si ce n’est l’apparition d’une bande à 2150 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d’élongation de la fonction isocyanate ($\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$) (Brucato, Baratta, & Strazzulla, 2006) et la diminution de la bande associée à l’élongation $\text{C}=\text{O}$ à 1750 cm^{-1} (cf Figure 56A(b)). Mais lors de l’étape de solubilisation dans le méthanol afin d’analyser le résidu à l’aide du FT-Orbitrap, une partie du résidu ne se solubilise pas et reste sur le substrat. Même après plusieurs lavages, et l’essai d’autres solvants comme l’eau et le toluène, une partie du résidu insoluble demeure fixée sur le substrat. Une analyse au microscope révèle que cette partie insoluble est bien la fine couche de surface sur-irradiée du résidu, devenue beaucoup plus sombre et présentant une morphologie particulière (cf Figure 55).

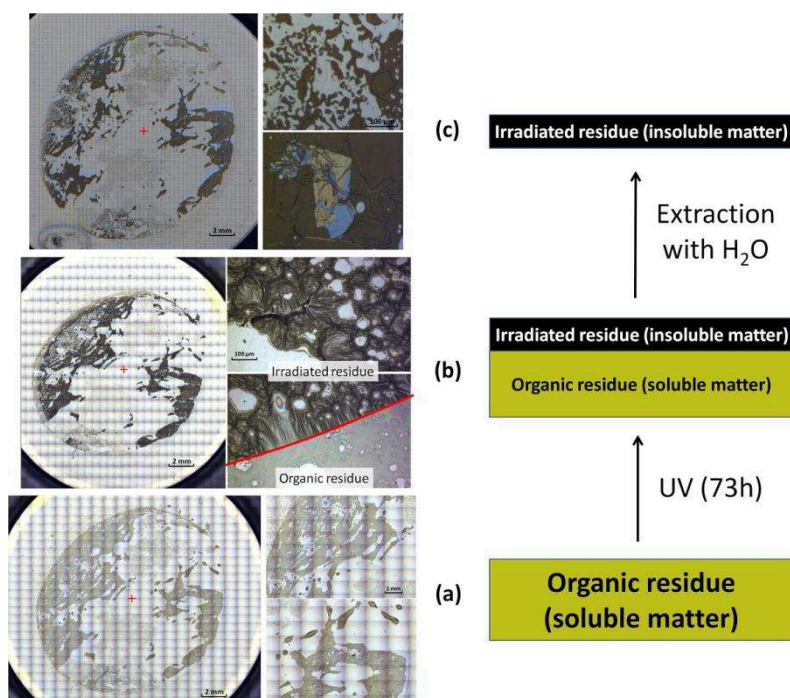


Figure 55 : Images obtenues par microscopie optique (visible) d'un résidu (à gauche) et représentation schématique des différents stades de son évolution (à droite). (a) Résidu organique initial, obtenu par irradiation à 77 K d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1 puis réchauffement à température ambiante, composé exclusivement de matière organique soluble. (b) Même résidu après 73h d'irradiation VUV dans le vide à température ambiante, montrant la formation d'une fine croûte de matière insoluble. Une petite zone, séparée par la ligne rouge, n'a pas été irradiée et permet une comparaison. (c) Après avoir éliminé la partie soluble par un lavage à l'eau, seul le matériau insoluble demeure sur le substrat.

Une fois qu'il ne reste plus que cette partie insoluble sur le substrat, un nouveau spectre IR a pu être enregistré, rendant compte cette fois uniquement de la partie insoluble. La Figure 56 montre les spectres IR du résidu avant (Figure 56A(a)) et après sa sur-irradiation (Figure 56A(b)), avant et après (Figure 56A(c)) lavage de la partie soluble. Les bandes caractéristiques du HMT (à 1005 cm^{-1} et 1233 cm^{-1}) disparaissent du spectre IR lorsqu'on retire la partie soluble du résidu. De plus, le spectre de la partie insoluble est moins fourni que celui de la partie soluble dans la région $1800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, et contient quelques larges bandes. Les déformations antisymétrique et symétrique $-\text{C}-\text{H}$ à 1457 cm^{-1} et 1385 cm^{-1} , l'élongation $-\text{C}-\text{O}$ à 1097 cm^{-1} , ainsi que la bande centrée sur 1240 cm^{-1} que l'on peut attribuer à des modes de vibration d'un squelette aromatique (Ferrari, Rodil, & Robertson, 2003). Les faibles bandes observées à 1779 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} pourraient correspondre aux vibrations d'élongation de groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), relatives respectivement aux esters, aux carbonyles sur des structures aliphatiques, et aux amides. Enfin, les bandes contenues entre 1616 cm^{-1} et 1585 cm^{-1} pourraient être liées à des vibrations d'élongation de groupes $\text{C}=\text{C}$ (alcènes ou aromatiques) ou $\text{C}=\text{N}$ (imines). À plus hauts nombres d'onde, par rapport au résidu soluble, parmi les élongations $\text{C}-\text{H}$, on voit apparaître une faible bande à 3030 cm^{-1} associée aux $=\text{C}-\text{H}$ sp^2 (alcènes ou aromatiques). On observe également à 2200 cm^{-1} une bande caractéristique d'une élongation $\text{C}\equiv\text{N}$. On voit donc bien

que cette partie insoluble contient des molécules contenant un squelette carboné plus insaturé que la partie soluble, auquel viennent s'ajouter des groupes fonctionnels contenant des hétéroatomes.

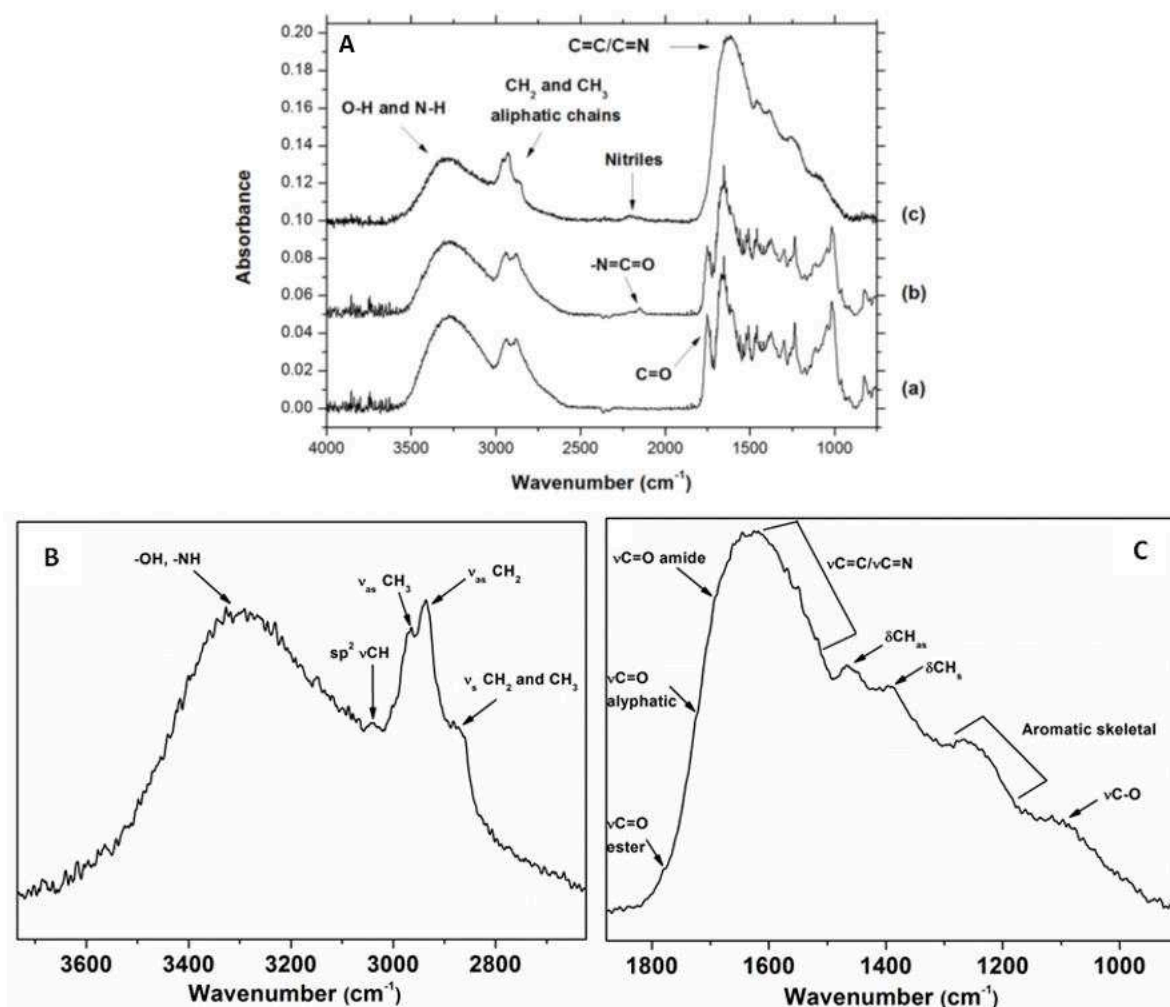


Figure 56 : (A) Spectres IR d'un résidu organique soluble dans l'eau ou le méthanol, obtenu par irradiation à 77 K d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1 puis réchauffement à température ambiante (a), du même résidu irradié sous VUV pendant 73h (b), du résidu irradié lavé à l'eau ultra-pure pour ne garder que la partie insoluble du résidu. (B) et (C) sont des agrandissements du spectre (Ac) dans les régions $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

Maintenant que nous avons vu qu'il est possible de former de la matière organique insoluble à partir de l'irradiation VUV d'un résidu soluble, il est intéressant de comparer ce résidu insoluble avec l'IOM des chondrites carbonées, afin de déterminer si ce processus de formation de matière insoluble pourrait être à l'origine d'au moins une partie de cette IOM. Ce spectre a donc été comparé à des spectres IR effectués sur l'IOM de deux chondrites carbonées parmi les plus primitives : les météorites de Tagish Lake et de Murchison (Kebukawa, Alexander, & Cody, 2011). Si l'on s'intéresse à la position des bandes, la ressemblance entre les spectres est frappante, en particulier avec celui de la météorite de Tagish Lake (cf Figure 57). En effet, 14 des 15 bandes identifiées dans le résidu insoluble se retrouvent dans l'IOM de la météorite de Tagish Lake. Cela signifie que les mêmes groupes fonctionnels sont présents dans les deux. En revanche, si l'on s'intéresse aux intensités

relatives des bandes, on observe des différences, indiquant que les structures des molécules sont différentes entre les deux échantillons, mais contiennent les mêmes fonctions chimiques. En particulier, la bande à 1240 cm^{-1} , caractéristique du squelette aromatique (Ferrari et al., 2003), est nettement plus large et plus intense dans l'IOM météoritique que dans notre résidu.

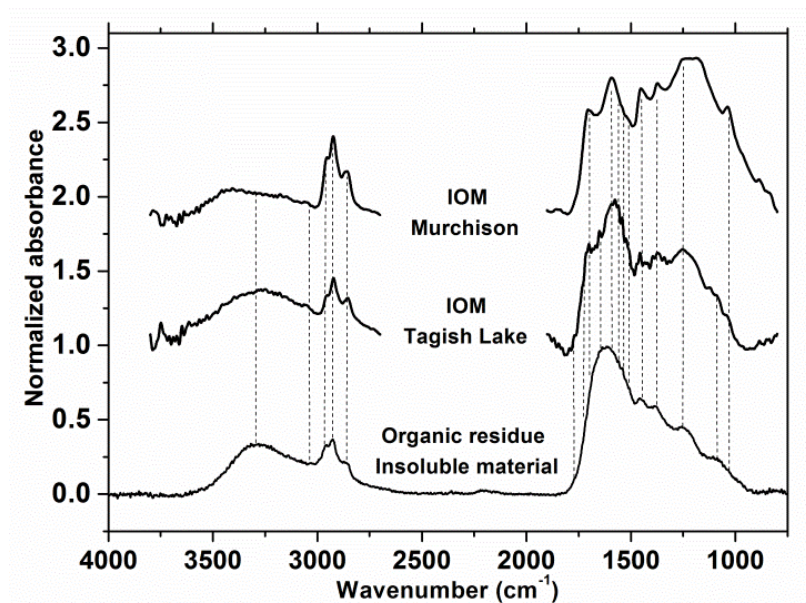


Figure 57 : Comparaison entre les spectres IR du résidu insoluble (en bas) avec les spectres de l'IOM des météorites de Tagish-Lake et de Murchison. Les bandes communes sont indiquées par les traits pointillés.

Cela semble témoigner d'une maturation plus importante (plus proche d'un kérogène) dans l'IOM météoritique que dans notre résidu. Les différences sont encore plus importantes avec l'IOM de la météorite de Murchison, en particulier au niveau de la bande C=O à 1710 cm^{-1} et des modes de vibration du squelette aromatique vers 1240 cm^{-1} . Il est évident que les composés réfractaires que contient notre résidu ne peuvent représenter qu'une étape dans la formation de l'IOM, et l'ajout d'autres étapes d'altération telles que du métamorphisme ou de l'altération aqueuse (Le Guillou & Brearley, 2014) pourrait peut-être améliorer la concordance des spectres. Quoi qu'il en soit, il est très probable que l'origine de l'IOM des météorites ne soit pas univoque mais découle de plusieurs processus. L'IOM météoritique ne peut d'ailleurs pas être caractérisée par un seul spectre, et montre des hétérogénéités même au sein d'une même classe de météorites (Kebukawa et al., 2011). Néanmoins, Ce résultat est important puisqu'il montre qu'il est possible d'obtenir de la matière insoluble à partir de l'irradiation d'un résidu réfractaire, dont le spectre montre des ressemblances avec celui de l'IOM de la météorite de Tagish Lake, météorite ayant subi peu d'altération depuis sa formation. Ainsi, un scénario possible de l'évolution menant à la matière organique des météorites serait : au cours de l'évolution des grains au sein du disque protoplanétaire, la photolyse et le réchauffement des glaces formeraient d'abord de la matière organique soluble, puis une croûte de matière organique insoluble finirait par se former en surface. On peut également penser que des

rayonnements ayant un plus grand pouvoir pénétrant, tel que des ions ou des électrons (rayonnement cosmique) pourraient participer à la formation de la matière organique insoluble et augmenter la proportion de l'IOM par rapport à la SOM. Enfin, ces grains seraient incorporés dans les corps parents des météorites au sein desquels des processus secondaires continueraient d'altérer la matière organique, jusqu'à obtenir la SOM et l'IOM que l'on détecte dans les météorites.

Article 1 – Ice chemistry of acetaldehyde reveals competitive reaction in Strecker synthesis of alanine: formation of $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$ vs. $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$



Ice chemistry of acetaldehyde reveals competitive reactions in the first step of the Strecker synthesis of alanine: formation of HO–CH(CH₃)–NH₂ vs. HO–CH(CH₃)–CN

Aurélien Fresneau,¹ Grégoire Danger,¹★ Albert Rimola,² Fabrice Duvernay,¹ Patrice Theulé¹ and Thierry Chiavassa¹

¹Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, F-13397 Marseille, France,

²Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

Accepted 2015 May 5. Received 2015 April 17; in original form 2015 February 18

ABSTRACT

The understanding of compound formation in laboratory simulated astrophysical environments is an important challenge in obtaining information on the chemistry occurring in these environments. We here investigate by means of both laboratory experiments and quantum chemical calculations the ice-based reactivity of acetaldehyde (CH₃CHO) with ammonia (NH₃) and hydrogen cyanide (HCN) in excess of water (H₂O) promoted by temperature. A priori, this study should give information on alanine (2HN–CH(CH₃)–COOH) formation (the simplest chiral amino acid detected in meteorites), since these reactions concern the first steps of its formation through the Strecker synthesis. However, infrared spectroscopy, mass spectrometry with HC¹⁴N or HC¹⁵N isotopologues and B3LYP-D3 results converge to indicate that an H₂O-dominated ice containing CH₃CHO, NH₃ and HCN not only leads to the formation of α-aminoethanol (2HN–CH(CH₃)–OH, the product compound of the first step of the Strecker mechanism) and its related polymers (2HN–(CH(CH₃)–O)_n–H) due to reaction between CH₃CHO and NH₃, but also to the 2-hydroxypropionitrile (HO–CH(CH₃)–CN) and its related polymers (H–(O–CH(CH₃))_n–CN) from direct reaction between CH₃CHO and HCN. The ratio between these two species depends on the initial NH₃/HCN ratio in the ice. Formation of α-aminoethanol is favoured when the NH₃ concentration is larger than HCN. We also show that the presence of water is essential for the formation of HO–CH(CH₃)–CN, contrarily to 2HN–CH(CH₃)–OH whose formation also takes place in absence of H₂O ice. As in astrophysical ices NH₃ is more abundant than HCN, formation of α-aminoethanol should consequently be favoured compared to 2-hydroxypropionitrile, thus pointing out α-aminoethanol as a plausible intermediate species for alanine synthesis through the Strecker mechanism in astrophysical ices.

Key words: astrochemistry – molecular data – molecular processes – comets: general.

1 INTRODUCTION

Numerous amino acids have been detected in meteorites (Burton et al. 2012). The chemical pathways that lead to their formation are not fully understood (Elsila et al. 2007), although the Strecker synthesis (Strecker 1854; Kendall & McKenzie 1929) is often presented as the main reaction channel (Lerner & Cooper 2005). This synthesis involves the reaction of aldehydes or ketones (CR₁R₂=O) with ammonia (NH₃) and hydrogen cyanide (HCN). The first step is the addition of NH₃ to an aldehyde/ketone leading to the formation of the corresponding aminoalcohol (2HN–CR₁R₂–OH). This com-

pound is then dehydrated to form an imine (CR₁R₂=NH), which subsequently react with HCN/–CN to form an aminonitrile (2HN–CR₁R₂–CN). Finally, the nitrile is hydrated in two steps leading to the formation of the corresponding amino acid (2HN–CR₁R₂–COOH). These successive reactions can occur inside asteroids if conditions allow the formation of an aqueous liquid phase. Isotopic analyses of meteoritic amino acids have shown that isotopic variations are observed between amino acids (Burton et al. 2012), which suggest that amino acids can be formed from different reservoirs of precursors and/or in different environments.

Laboratory experiments have shown that several steps of the Strecker reaction can occur in conditions simulating interstellar or cometary ices. In such cases, reactions do not occur in liquid phase, but rather in solid phase at low pressure (10^{−9} mbar)

* E-mail: gregoire.danger@univ-amu.fr

and at temperatures ranging from 20 to 300 K. It has been experimentally demonstrated that NH_3 reacts at low temperature (50–80 K) with formaldehyde ($\text{CH}_2=\text{O}$) and acetaldehyde (CH_3CHO) to form aminomethanol ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH}$) (Bossa et al. 2009) and α -aminoethanol ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$) (Duvernay et al. 2010), respectively, both in the presence and absence of H_2O in the ice mixtures. In contrast, reaction of acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) with NH_3 to form 2-aminoisopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) is only possible if H_2O is present, since it traps NH_3 and acetone allowing them to collect enough thermal energy for the reaction to properly proceed (Fresneau et al. 2014). Larger steric hindrances around the carbonyl of the aldehyde/ketone functionalities induce an increase of the activation energies of these reactions. These aminoalcohols can then be transformed into their corresponding imines in the presence of formic acid (HCOOH) (Vinogradoff et al. 2012b), which catalyses the dehydration process. For CH_2O , the imine (CH_2NH) reacts with $[\text{NH}_4^+ \text{ } ^-\text{CN}]$ forming aminoacetonitrile (Danger et al. 2011). However, the formation of glycine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) from aminoacetonitrile does not occur in conditions simulating astrophysical ices (Rimola, Sodupe & Ugliengo 2010; Borget et al. 2012).

The whole Strecker synthesis from aldehydes/ketones, NH_3 , HCN , H_2O and HCOOH has not yet been tested experimentally in conditions simulating astrophysical ices. The main problem resides in the characterization of aminonitriles because of the competing reactions that yields the formation of hydroxynitriles ($\text{HO}-\text{R}_1\text{CR}_2-\text{CN}$). These compounds are formed by the addition of ^-CN to aldehydes/ketones. In the case of CH_2O , it has been shown that hydroxyacetonitrile ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CN}$) forms either from an $\text{HCN}/\text{H}_2\text{O}$ ice (Danger et al. 2014), H_2O catalysing the reaction or from an NH_3/HCN ice (Danger et al. 2012), NH_3 here being the catalyst.

In this work, we investigate on the competition between formation of 2-hydroxypropionitrile ($\text{HO}-\text{HC}(\text{CH}_3)-\text{CN}$) and α -aminoethanol ($\text{H}_2\text{N}-\text{HC}(\text{CH}_3)-\text{OH}$) in simulated astrophysical ices by reaction of acetaldehyde (CH_3CHO) with HCN and NH_3 , respectively, paying special attention on the role of water. For this purpose, we used infrared spectroscopy and mass spectrometry associated with isotope labelling for product characterization, and quantum chemical calculations to obtain information on the mechanistic and energetic information of these reactions.

2 METHODS

2.1 Experimental set-up and reactant syntheses

Potassium cyanide ($\text{KC}^{14}\text{N}/\text{KC}^{15}\text{N}$) and acetaldehyde (CH_3CHO) were purchased from Sigma Aldrich, stearic acid from Fluka analytical and ammonia (NH_3) (99.9 per cent purity) from Air Liquide. Water (H_2O) was distilled in the laboratory. The hydrogen cyanide (HCN) gas used in these experiments was synthesized directly in a Pyrex line at 10^{-3} mbar using the protocol described by Gerakines, Moore & Hudson (2004).

All experiments were performed with the AHIA system (Analyses from the Heating of Interstellar Ices Analogs), which consists of a high vacuum chamber presenting a pressure of 5×10^{-9} mbar at 295 K and 10^{-9} mbar at 20 K. The gaseous mixture was deposited at a rate of 6×10^{-1} molecules min^{-1} on a copper-plated surface kept at 20 K with a model 21 CTI cold head. The warming of the ice mixture was performed at a heating rate of 4 K min^{-1} using a resistive heater along with a Lakeshore model 331 temperature controller. The infrared spectra of the sample were recorded in reflection absorption mode between 4000 and 600 cm^{-1} using a Bruker Tensor 27 fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

spectrometer with an Mercury Cadmium Telluride (MCT) detector. Each spectrum was averaged over one hundred scans with a 1 cm^{-1} resolution. Mass was monitored using an Residual Gas Analyzer (RGA) quadrupole mass spectrometer (MKS Microvision-IP plus) as the products were desorbed during the controlled temperature ramp. The ionization source was a 70 eV impact electronic source and the mass spectra were recorded between 1 and 100 amu in a full scan (Danger et al. 2014).

For the quantitative estimations of the relative amount of H_2O , NH_3 , HCN or CH_3CHO in the ice, the following band strengths were used: for HCN ν_{CN} at 2085 cm^{-1} with 5.1×10^{-18} cm molecule^{-1} (Bernstein, Sandford & Allamandola 1997), for CH_3CHO δ_{CH} at 1494 cm^{-1} with 3.9×10^{-18} cm molecule^{-1} (Schutte, Allamandola & Sandford 1993), for H_2O ν_{OH} at 3250 cm^{-1} with 2×10^{-16} cm molecule^{-1} (Gerakines et al. 1995) and for NH_3 ω_{NH} at 1070 cm^{-1} 1.3×10^{-17} cm molecule^{-1} .

As the products formed during the present experiments are more refractory than water, they tend to stick on the sample holder during the water desorption (around 180 K) and remain on it above 180 K. In order to obtain a clear product characterization, we cleaned the sample by warming the sample holder to 185 K to desorb water. The sample holder containing the more refractory compounds was then cooled down to 100 K (sufficiently far from the maximum desorption temperature of the product, while limiting the time for cooling the sample holder). A 4 K min^{-1} ramp was then applied while the ion current was recorded to obtain a full temperature programmed desorption (TPD) of the refractory compounds.

2.3 Computational details

All calculations devoted to calculate the potential energy surfaces (PESs) of the ice reactions were performed using the GAUSSIAN09 package program (Frisch et al. 2013). The structure of each stationary point was fully optimized using the B3LYP-D3 method, which includes an empirical a posteriori correction term proposed by Grimme (2010) to account for dispersion interactions (missed in the pure B3LYP; Lee, Yang & Parr 1988; Becke 1993) density functional method), with the standard 6-311++G(d,p) basis set. All structures were characterized by the analytical calculation of the harmonic frequencies as minima (reactants, intermediates and products) and saddle points (transition states). For some difficult cases, intrinsic reaction coordinate calculations at the same level of theory were carried out to ensure that a given transition structure connects the expected reactants and products. The free energies calculated at different temperatures were obtained by computing the thermochemical corrections to the energy values using the standard harmonic oscillator formulae (McQuarrie 1986) computed at B3LYP/6-31 + G(d,p).

The theoretical simulation of the infrared spectra of an amorphous ice consisting of a mixture of $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$, $n = 1-3$, was done in a two-step procedure. The first step was the execution of classical molecular dynamics (MD) simulations of a large cluster model of 46 molecules to obtain a preliminary amorphous structure of the ice. These MD simulations were carried out in an (N , V , T) ensemble at $T = 300$ K with the MMF94 classical force field as implemented in the CHEMBIO3D ULTRA program. The obtained structure was then converted in a 3D periodic system in a cubic unit system with 15 Å of length and fully optimized (both internal atomic positions and lattice unit cell parameters) using the CRYSTAL09 code (Dovesi et al. 2009). The final optimized structure of this ice model is shown in Fig. 1. This ice was then used to simulate its infrared spectrum. The geometry optimization and the simulation of the

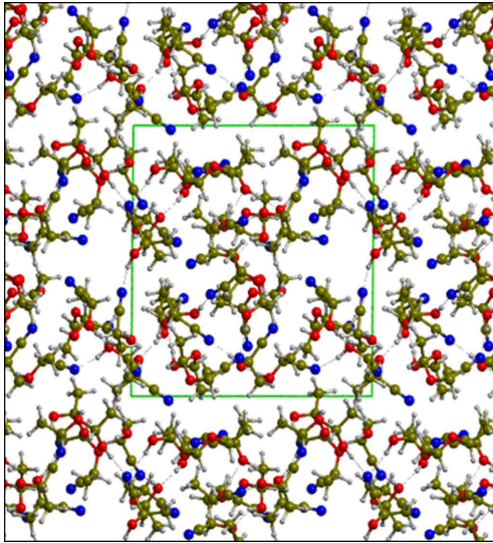


Figure 1. PBE-optimized structure of an amorphous ice model consisting of a mixture of $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$, $n = 1-3$.

infrared spectra was carried out using the PBE (Perdew, Burke & Ernzerhof 1996) density functional with a double- ζ basis set.

3 RESULTS

Here, we performed experiments on reactivity between hydrogen cyanide (HCN) and acetaldehyde (CH_3CHO). Ices containing only $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}$ or $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{H}_2\text{O}$ do not show reactivity. The reactivity of CH_3CHO with NH_3 in diluted conditions has already been studied (Duvernay et al. 2010), but here new investigations are presented, in which the CH_3CHO dilution in the initial ice and its implication on the residue composition is considered.

3.1 Reactivity between HCN and CH_3CHO in an H_2O matrix

Investigations on reactivity between formaldehyde (CH_2O) and HCN have shown that the reaction of HCN with CH_2O can only occur in the presence of H_2O (Fresneau et al. 2014). In this case, H_2O serves to activate HCN, which then reacts with CH_2O , leading to the formation of hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN) and its related oligomers ($\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CN}$).

Based on these results, the reactivity of CH_3CHO with HCN was investigated. Similarly to the case of CH_2O , without H_2O , the reaction of HCN with CH_3CHO does not occur. Therefore, H_2O was added to the deposited ice. Fig. 2(A) shows the spectra of two $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ ices deposited at 20 K in a 1:0.5:0.7 ratio, with HC^{14}N or HC^{15}N . The C^{15}N stretching mode presents a shift of 30 cm^{-1} towards lower wavenumbers compared to the C^{14}N stretching mode at 2090 cm^{-1} . The deposit only presents infrared features of H_2O , HCN and CH_3CHO , implying that reactivity does not occur during the deposition or in the solid phase at this temperature. These ices are then warmed at 4 K min^{-1} . Due to the presence of H_2O , it is difficult to monitor the appearance of new infrared bands during the warming period. However, when all reactants have desorbed from the sample holder (210 K), new infrared bands are observed (Fig. 2(B)) after cooling down the sample holder to 100 K meaning that a reaction occurs in the presence of H_2O during the warming-up. However, it is currently difficult to estimate the temperature at which this reaction starts due to the presence of H_2O that masks

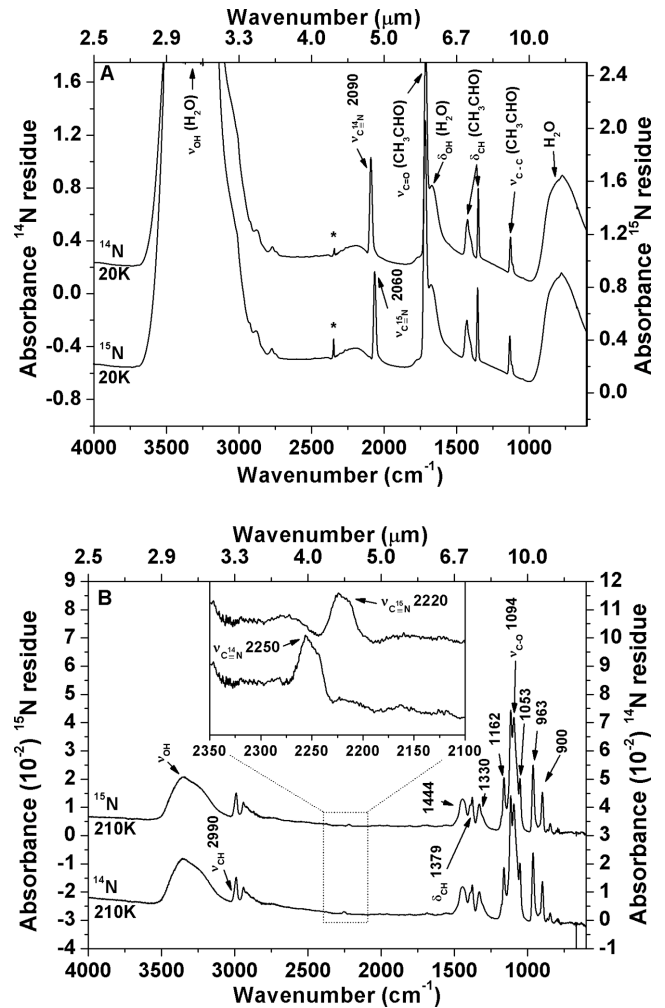


Figure 2. (A) Infrared spectra of $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{14}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ and $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{15}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ mixtures deposited at 20 K in a 1:0.5:0.7 ratio and (B) infrared spectra at 210 K of residues coming from the warming of the ices previously formed at 20 K. Some characteristic bands are displayed and the band marked with * corresponds to CO_2 contamination.

all infrared bands of the new product. In Section 3.3, quantum calculations will give information on reaction constants.

The residue formed from an initial HC^{14}N -containing ice presents a band at 2250 cm^{-1} , which is shifted to 2220 cm^{-1} for an initial ice with HC^{15}N as shown in the inset of Fig. 2(B). This means that molecules formed during the warming include a CN moiety, which is consistent with an incorporation of HCN on CH_3CHO . A large band is also observed at 3250 cm^{-1} , which can correspond to the stretching mode of a hydroxyl group. Other bands are present at 1444, 1379, 1330, 1162, 1094, 1053, 963 and 900 cm^{-1} . All these features fit well with those of a hydroxynitrile, as those observed in HOCH_2CN (Danger et al. 2014). To strengthen this infrared attribution, mass spectra of each residue were monitored during their warming from 100 to 250 K. The corresponding mass spectra at 215 K are displayed in Fig. 3 for the ^{14}N and ^{15}N residues. In each case, molecular ions are not observed (m/z 71 and 72 for ^{14}N and ^{15}N isotopologues, respectively). However, ions presenting a loss of one hydrogen are detected at m/z 70 and 71 for ^{14}N and ^{15}N isotopologues, respectively, which is confirmed by the NIST Chemistry Book

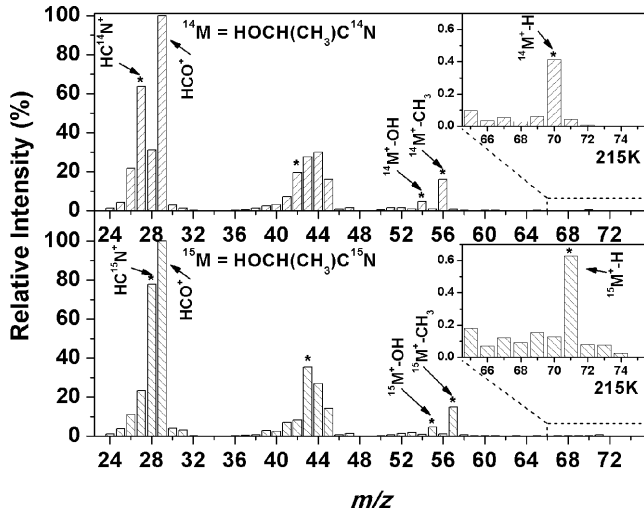


Figure 3. Mass spectra obtained at 215 K during the warming of residues from 100 to 250 K, and coming from an ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{14}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ or $\text{H}_2\text{O}:\text{HC}^{15}\text{N}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (infrared spectra of residues are displayed in Fig. 2B). The shift of the various fragments due to ^{15}N is observed and noted by *. M-X indicates that the molecular ion lost one X chemical group (see text for fragments labelling).

(<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78977&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>). The mass shift between these two residues demonstrates that a CN moiety is present on these residues. Furthermore, other characteristic fragments are observed, including fragments presenting a loss of CH_3 or OH (M^+-CH_3 and M^+-OH , respectively, see Fig. 3). All these observations firmly point out that the products remaining on the sample holder after the reactant desorption contains chemical moieties specific of hydroxynitrile.

The ^{14}N -bearing residue was further compared with an $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ standard chemical product and with the simulated at a quantum chemical level (Fig. 4A). In all the spectra, $-\text{OH}$ and $-\text{CN}$ moieties are present at 3291 and at 2250 cm^{-1} , respectively, confirming that the residue incorporates these two chemical functionalities. Both in the residue and in the standard, asymmetric and symmetric stretching modes of the $-\text{CH}_3$ group are found at 2992 and at 2940 cm^{-1} , respectively.

Our residue is thus a combination of $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ and $-\text{CN}$ chemical groups similar to the $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ standard. By comparing the experimental spectra of the residue with the standard, however, the relative intensities between the $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ and $-\text{CN}$ groups are different. The relative intensities of OH/CH_3 and CN/CH_3 are lower in the residue than in the standard. These variations can be explained by the presence of a small amount of polymers (see mass spectrum on Fig. 4C). When the polymer length of $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ increases, the relative intensity between bands associated with its chain ends ($-\text{OH}$ and $-\text{CN}$) and those of its repetitive unit $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ decreases because the number of the chain ends remains constant whereas the number of the repetitive units increases. This was already observed in the reaction between HCN and CH_2O in a water ice (Danger et al. 2014), and for CH_2NH with NH_3/HCN (Danger et al. 2011). The presence of polymers is also supported by the presence of bands at lower wavenumbers. Although the infrared spectra topology is similar, some bands are present in the residue and not in the standard. This difference is particularly visible in the range $1500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. For instance, a band at 963 cm^{-1} is only present in the residue (noted by * on Fig. 4A).

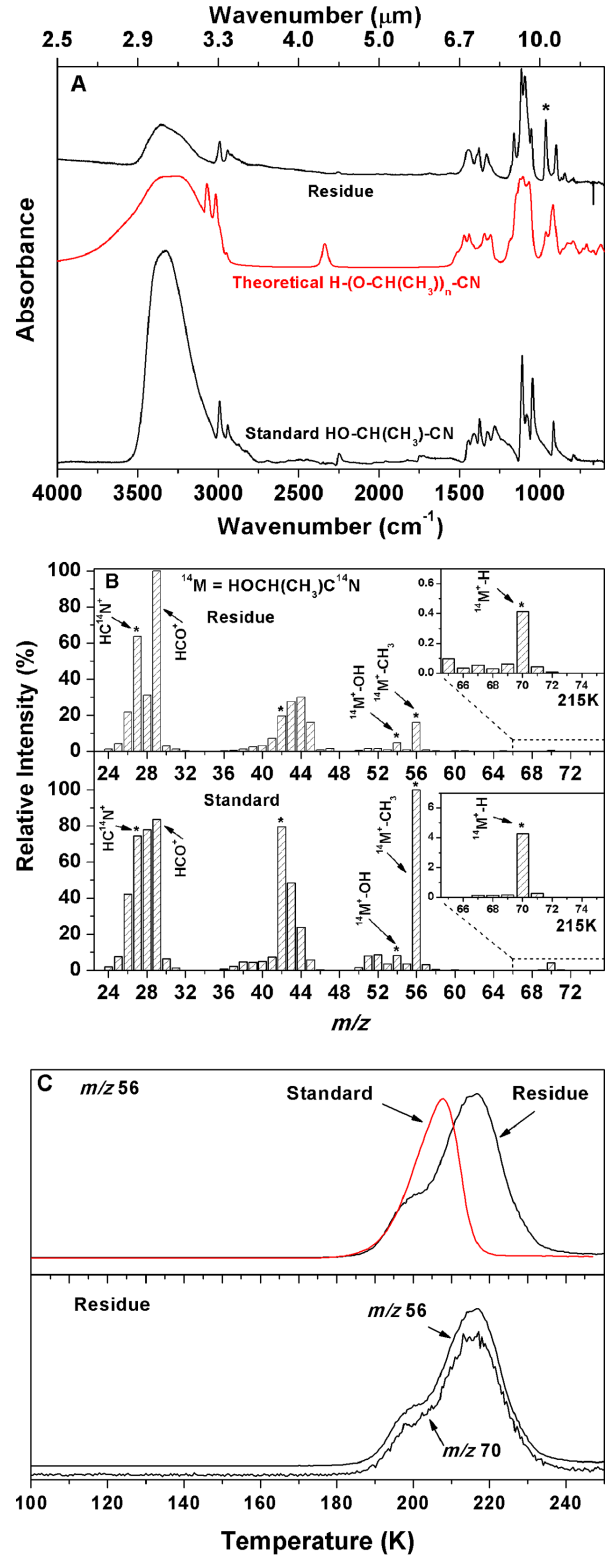


Figure 4. Infrared spectrum (A) of ^{14}N residue (reproduced from Fig. 1B) compared to $\text{HOCH}(\text{CH}_3)^{14}\text{N}$ standard and $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{C}^{14}\text{N}$ theoretical spectrum (red spectrum). (B) Mass spectrum of ^{14}N residue (reproduced from Fig. 3) compared to $\text{HOCH}(\text{CH}_3)^{14}\text{N}$ standard. (C) TPD profiles comparisons of ion m/z 56 for standard $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$, and of ion m/z 56 and 70 for the ^{14}N residue. In (B), M-X indicates that the molecular ion lost one X chemical group (see text for fragments labelling). The shift of the various fragments due to ^{15}N is observed and noted by *.

Table 1. Infrared band positions (cm^{-1}) and attributions for residues obtained from $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.5:0.7 ice mixtures at 210 K (Fig. 2B), $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.9:0.5 at 200 and 250 K (Fig. 6B) and $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.6:0.7:0.7 at 220 K (Fig. 8e). Infrared band positions of $^2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ and $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ are also reported as references. The band positions correspond to the product after water desorption.

Product expected IR bands (cm^{-1})		Attributions	Residues IR bands (cm^{-1})		Theoretical IR bands (cm^{-1})	
$^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$		$\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.5:0.7 (210 K)	$\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.9:0.5 200 K 250 K	$\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ 1:0.6:0.7:0.7 (220 K)	$\text{H}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_n-\text{CN}$ $n = 1-3$
3333	—	ν_{NH}	—	3326	—	—
—	3331	ν_{OH}	3350	—	—	3400–3100
3279	—	ν_{OH}	—	3256	3288	—
—	2990	ν_{CHas}	2990	—	—	2992
2973	—	ν_{CHas}	—	2971	2970	—
—	2940	ν_{CHs}	2940	—	—	2933
2925	—	ν_{CHs}	—	2923	2910	2918
—	2250	ν_{CN}	2250	—	—	2247
—	—	δ_{NH}	—	1663	—	1666
1610	—	δ_{NH}	—	1600	—	1607
—	—	δ_{OH}	—	1490	1495	1498
—	—	δ_{OH}	—	—	—	1476
—	—	—	—	—	1455	1454
1446	1443	δ_{OH}	1444	1440	1433	—
—	1409	δ_{OH}	—	—	—	1434
—	—	—	—	1400	—	1405
—	—	—	1393	—	—	—
1372	1375	δ_{CH}	1377	1371	1371	1375
—	—	δ_{CH}	—	—	1354	1356
—	—	δ_{CH}	—	—	1345	1349
—	—	δ_{CH}	—	1334	—	1331
—	1324	δ_{CH}	1329	—	1326	—
—	—	δ_{CH}	1305	1309	1304	1306
—	1281	δ_{OHCH}	—	—	—	—
1237	—	—	—	1236	—	1275
—	—	$\nu_{\text{C-O-Cas}}$	—	1189	1178	—
—	—	$\nu_{\text{C-O-Cas}}$	1162	—	—	1183
1136	—	—	—	1130	1131	1161
—	1111	$\nu_{\text{C-O-C}}$	1115	—	1109	1136
1094	1095	$\nu_{\text{C-O}}$	1094	1081	1091	1113
—	—	$\nu_{\text{C-O}}$	—	—	1076	1096
—	1047	$\nu_{\text{C-C}}$	1053	—	1057	1077
—	—	$\nu_{\text{C-Cs}}$	—	973	975	1060
—	—	$\nu_{\text{C-Cs}}$	962	—	—	977
916	—	$\nu_{\text{C-N}}$	—	—	—	961
—	—	—	900	—	—	—
—	—	$\nu_{\text{C-N}}$	—	865	871	896
—	—	—	—	—	—	873

The comparison of the residue and the standard with a theoretical calculation of a spectrum of a cluster of $\text{HO}-(\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers confirms the presence of polymers in the residue. First of all, the relative intensities of OH/CH_3 in the residue present a same trend. Furthermore, band number and their positions in the range 1500 to 750 cm^{-1} are highly similar between the residue and the theoretical calculation, especially for the bands at 963 cm^{-1} that is only present in the residue. Based on the theoretical spectrum, band attributions in the residue are displayed in Table 1. The mass spectrum of the residue was also compared with the mass spectrum of the standard (Fig. 4B). Ions at M^+-H , M^+-CH_3 , M^+-OH and HCO^+ are observed in both cases. Although the relative intensities are not exactly the same, this comparison clearly indicates that our residue comprises $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ compounds. With our mass spectrometer sensitivity, no masses are detected above m/z 75.

The TPD profiles of both the residue and the standard are obtained by monitoring the m/z 56 and/or 70 ions (Fig. 4C). The TPDs of the m/z 56 and 70 ions in the residue present a perfect correlation, showing that both ions come from the same compound. The TPD of the $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ standard presents one desorption profile that can be fitted with a zero-order exponential, convey-

ing a desorption energy of $55.5 \pm 0.2\text{ kJ mol}^{-1}$ ($6.7 \times 10^3\text{ K}$) ($\nu_0 = 10^{13}\text{ s}^{-1}$). The TPD of the residue presents two different profiles. One profile has a curvature similar to that of the standard when normalized to the second peak of the residue, which presents a similar desorption energy ($55.8 \pm 0.1\text{ kJ mol}^{-1}$ ($6.7 \times 10^3\text{ K}$); $\nu_0 = 10^{13}\text{ s}^{-1}$, calculated from the fit of this profile). This suggests that the first compound desorbing from the residue is the $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ monomer. The second profile gives a desorption energy of $57.7 \pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$ ($6.9 \times 10^3\text{ K}$) ($\nu_0 = 10^{13}\text{ s}^{-1}$), which can correspond to $\text{HO}-(\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers, as the previous infrared and mass spectrometry results suggest. It has to be noted that the second peak is larger than the monomer peak, suggesting that a polymer distribution may be present.

3.2 Reactivity of an $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ ice mixture

Even if water is the most abundant molecule in the solid-phase of interstellar and cometary icy grains, other molecules are also present. Among them, NH_3 plays a central role due to its relative abundance and its active chemistry. The reactivity between NH_3 and aldehydes/ketones is well known and has been studied from

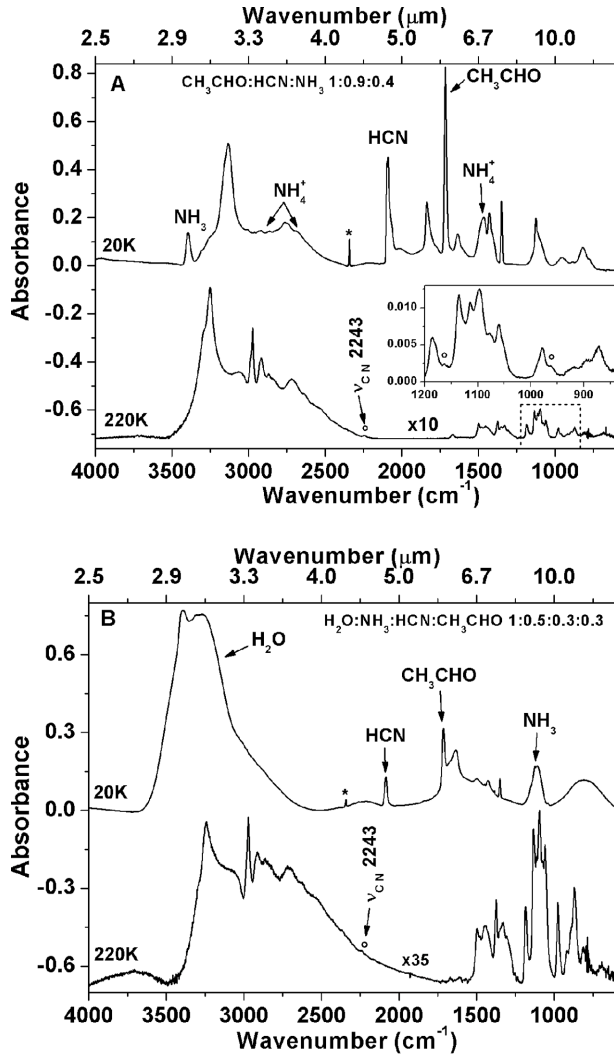


Figure 5. Infrared spectra of a $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ mixture in a 1:0.9:0.4 ratio (A) and of a $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture in a 1:0.5:0.3:0.3 ratio (B) deposited at 20 K and measured at 220 K (50 min later after the standard warming procedure). The band marked with * corresponds to CO_2 contamination and the ones marked with $\circ$ refer to $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ polymers.

laboratory analogue viewpoints (Bossa et al. 2009; Duvernay et al. 2010), concluding that aminoalcohols $\text{NH}_2\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{OH}$ form. In the case of CH_3CHO , the condensation of ammonia leads to the formation of α -aminoethanol $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Reactivity of CH_2O in the presence of NH_3 and HCN has been investigated and has shown a competition between the formation of aminomethanol and hydroxyacetonitrile (Danger et al. 2012). In this section, the reactivity between CH_3CHO and NH_3/HCN is studied in the presence and absence of H_2O .

A dry ice was formed at 20 K with $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ in a 1:0.9:0.4 ratio (Fig. 5A, up). At 20 K, different bands of the reactants are already observed. The band at 1471 cm^{-1} and the broad band at 2757 cm^{-1} correspond to the $[\text{NH}_4^+ \cdots \text{CN}]$ salt, which is probably formed during deposition (Noble et al. 2013). Therefore, at 20 K, this ice is a mixture of $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3:[\text{NH}_4^+ \cdots \text{CN}]$. It was then warmed up at a temperature ramp of 4 K min^{-1} . After desorption of the initial compounds, numerous bands are present (shown in Fig. 5A, down). In the infrared spectrum of the residue at 220 K, two bands at 1163 and 961 cm^{-1} (inset image of Fig. 5A) and

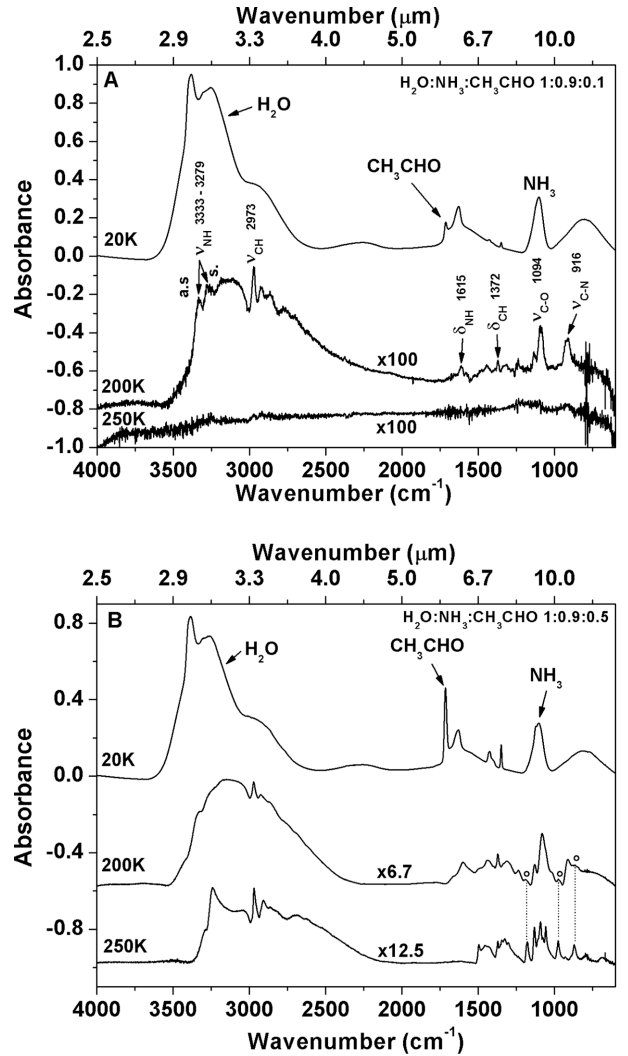


Figure 6. Infrared spectra of an $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture deposited in a 1:0.9:0.1 ratio (A) and of an $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture deposited in a 1:0.9:0.5 ratio at 20 K and measured at 200 K and finally at 250 K. The features displayed on the spectrum at 200 K in (A) are attributed to α -aminoethanol. In (B) the bands marked with $\circ$ correspond to ${}_2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers.

a nitrile band at 2243 cm^{-1} can be attributed to $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. Numerous other bands are also present (refer to Table 1), but some do not match with the $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ compound. Under the conditions described here, the only other reaction that can occur is NH_3 with CH_3CHO , which in water diluted conditions should lead to the formation of ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$. However, this product desorbs at a temperature lower than 220 K (Duvernay et al. 2010).

Moreover, knowing that the reactivity between NH_3 and CH_2O also leads to the formation of ${}_2\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ polymers depending on the dilution conditions (Danger et al. 2012), we suggest that these features may fit with those of ${}_2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers. Remarkably, very similar trends are obtained when H_2O is present in the initial ice composition (Fig. 5B).

In order to confirm these assumptions, the same experiments were performed with ices without HCN and with various amounts of CH_3CHO (Figs 6A and B). For low CH_3CHO concentrations, ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ is detected at 200 K (Fig. 6A) and after its desorption, no products are observed in the infrared spectrum at

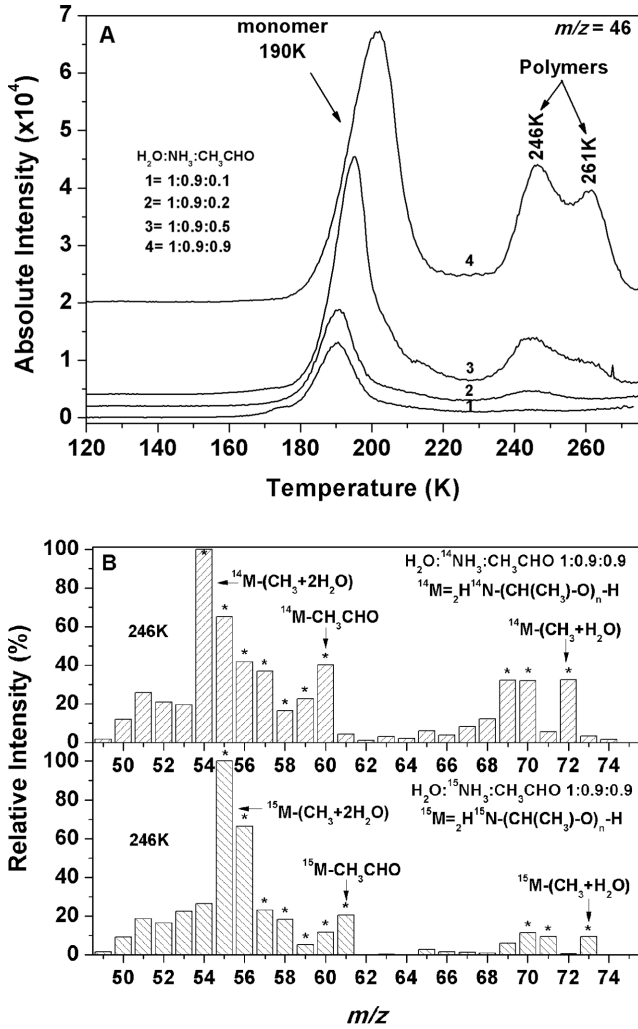


Figure 7. Profile of the ion m/z 46 as a function of temperature for compounds desorbing during the warming of ices containing H_2O , NH_3 and CH_3CHO at 20 K. $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$ comprise these ices in the following ratios: (1) 1:0.9:0.1, (2) 1:0.9:0.2, (3) 1:0.9:0.5 and (4) 1:0.9:0.9 (A). The mass spectra of residue desorbing at 246 K of ice in a 1:0.9:0.9 ratio are displayed in (B) for an ice containing $^{14}\text{NH}_3$ (top) or $^{15}\text{NH}_3$ (bottom). Fragments including N are indicated by * on spectra for both isotopologues. M-X indicates that the molecular ion lost one X chemical group (see text for fragments labelling).

250 K. In contrast, for larger CH_3CHO concentrations (Fig. 6B), the most characteristic bands of ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ are also present at 200 K, but are disappearing at 250 K. However, other bands that were observed at 200 K (1184, 970 and 865 cm^{-1}) still remain at 250 K. Similar to results for the reaction between CH_2O and NH_3 , these infrared features can be attributed to polymers of ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}_n-\text{H}$.

Mass spectra were also monitored during the desorption of these residues. Fig. 7(A) displays TPD of m/z 46 of ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}_n-\text{H}$ monomer and polymers, which is the most characteristic ion of these compounds, since it is present both in the monomer and polymers. When the CH_3CHO is highly diluted in the initial ice (Fig. 7A, 1), only ions coming from ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ are observed at 190 K. In contrast, for larger initial concentrations of CH_3CHO (Fig. 7A, 2–4), in addition of contribution from ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$, other contributions appear at 246 K and at 261 K,

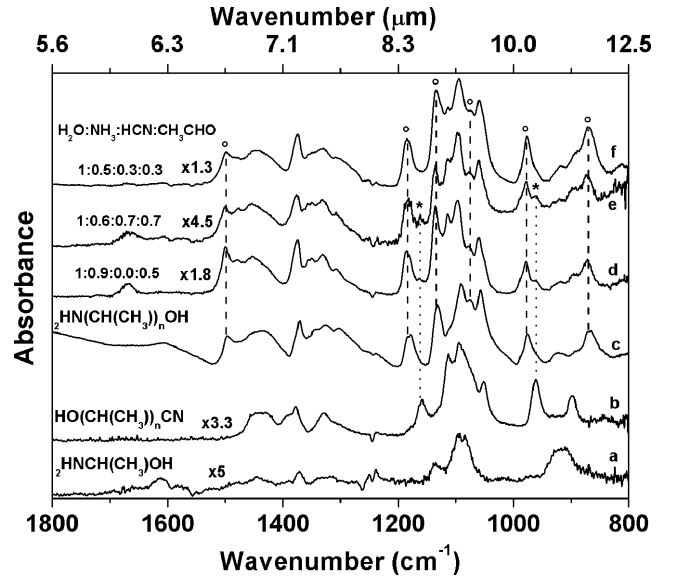


Figure 8. Comparison of infrared spectra in the $800\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ range at 200 K for α -aminoethanol (a: Fig. 6A), at 210 K for the hydroxypropionitrile polymers (b: Fig. 2B), at 220 K for polymers of α -aminoethanol (c: Fig. 6B), at 220 K for hydroxypropionitrile and α -aminoethanol polymers without ice water (d: Fig. 5A), at 220 K for hydroxypropionitrile and α -aminoethanol polymers obtained from a concentrated ice (e), and at 230 K for hydroxypropionitrile and α -aminoethanol polymers obtained from a diluted ice (f: Fig. 5B). The bands marked with $\circ$ correspond to ${}^2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers, while the ones marked with * correspond to $\text{HO}-(\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers. For readability, a different factor has been applied to each IR spectrum.

which moreover increase in positive correlation with the CH_3CHO initial abundance. A comparison between the mass spectra of the residue formed from $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ (Fig. 7B) shows that these compounds have N-bearing chemical functionalities, since an m/z shift of +1 is observed between these two residues.

Furthermore, their mass spectra present larger m/z ions than the m/z peak associated with the mass of the monomer, confirming the presence of ${}^2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers, as previously suggested. Consequently, the ratio between α -aminoethanol with respect to its polymers depends on the initial abundance of CH_3CHO in the ice: the larger the initial amount of CH_3CHO , the larger the probability of polymer formation (Fig. 7B relative to the highest CH_3CHO abundance).

Fig. 8 displays a comparison of the infrared spectra in the $1800\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ range between the residues formed in the presence of $\text{H}_2\text{O}:$ ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ (a, 200 K), $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ (b, 210 K), ${}^2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ (c, 220 K), the residue formed without H_2O (d, 220 K) and the residues formed in the presence of H_2O with various amounts of HCN and CH_3CHO (e and f, 220 K). The ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ compound is not present in the residues or as a trace (see Table 1) because it fully sublimates at temperatures higher than 200 K. However, at least six characteristic bands of its polymers are present at 870, 976, 1075, 1135, 1182 and 1498 cm^{-1} . In addition to these polymers, in the residue formed without H_2O (d), two other bands can be attributed to the $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers at 961 and 1163 cm^{-1} . Furthermore, the stretching mode of CN is also present at 2243 cm^{-1} , confirming their presence. In the presence of H_2O , the same bands are observed for the concentrated CH_3CHO ice (e), whereas for the diluted ice (f) bands related to the ${}^2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers are

observed only. $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers present relatively low intensities: the 1131 cm^{-1} band is unobservable while the one at 961 cm^{-1} can be identified in the shoulder of a band related to the ${}_2\text{HN}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ polymers. Furthermore, as described in Fig. 5(B), the presence of $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-\text{CN}$ polymers is confirmed by a ν_{CN} band at 2243 cm^{-1} .

These results show that from an initial ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ a competition between the formation of α -aminoethanol polymers and hydroxypropionitrile polymers takes place. Larger initial concentrations of NH_3 drive the reaction to formation of α -aminoethanol and its related polymers.

3.3 Quantum chemical simulations of the reactions

In order to have deeper insights into the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ and ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ in the experimental conditions, we elucidated the mechanistic steps of these processes by calculating their PESs at a quantum chemical level. These calculations were based on a cluster model approach, in which the initial ices were represented by different compositions depending on the reaction to study. Experimentally, we found that $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ forms from ices with composition of $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$. Here we calculated the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ considering these three situations. Fig. 9 shows the structures involved in the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ from an initial ice matrix of $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{H}_2\text{O}$. For this particular case, the cluster model of the reactant consisted of one CH_3CHO molecule and four HCN molecules embedded in a 12-water molecules matrix (see Fig. 9a, REACT_1).

Figs 9(B) and (C) show the calculated PES of the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ adopting this ice cluster model. The first step is a proton transfer from HCN to the adjacent water molecule, in which an $\text{H}_3\text{O}^+/\text{CN}^-$ ion pair forms (INT0_1). This intermediate formation is followed by the coupling of the CN moiety to the carbonyl C atom of CH_3CHO (TS1_1) to form the negatively charged $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ intermediate species (see INT1_1). The INT_1 structure is still an ion pair, in which the $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ coexists with the hydronium H_3O^+ ion. Interestingly, both INT0_1 and INT1_1 are only possible if the positive and negative charges of the ion pair partners are stabilized by hydrogen bond interactions as those established with the surrounding H_2O molecules. Finally, a proton transfer from the H_3O^+ to the $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ (TS2_1) leads to the formation of the final $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ product (PROD). Table 2 reports the calculated relative free energies (with respect to REACT_1) at 20 and 220 K and the calculated rate constants using the classical Eyring equation and the corresponding half-life times ($t_{1/2}$); namely the time necessary to consume the half amount of reactant. The highest energy barrier step is the second one which corresponds to the attack of CN^- on CH_3CHO . At 20 K, the reaction does not evolve, as indicated by this calculated rate constant, but it is surmountable at 220 K with an estimated $t_{1/2}$ of about 1 min.

Formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ by reaction of CH_3CHO with HCN was also observed in the presence of NH_3 and $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ices. In both cases, during the ice matrix deposition, the $[\text{NH}_4^+ \text{ } ^-\text{CN}]$ salt was formed. Fig. 10 shows the PESs of the formation of this salt through a proton transfer from HCN to NH_3 . Fig. 10(A) in the presence of only NH_3 with a cluster model made up by 1 CH_3CHO molecule and 4 HCN and 12 NH_3 molecules, and Fig. 10(B) in the presence of an $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ice matrix modelled by a cluster consisting of 1 CH_3CHO molecule and 3 HCN , 3 NH_3 and 10 H_2O molecules. For both cases, the calculated PESs present very low energy barriers. The very same low values are obtained in terms of

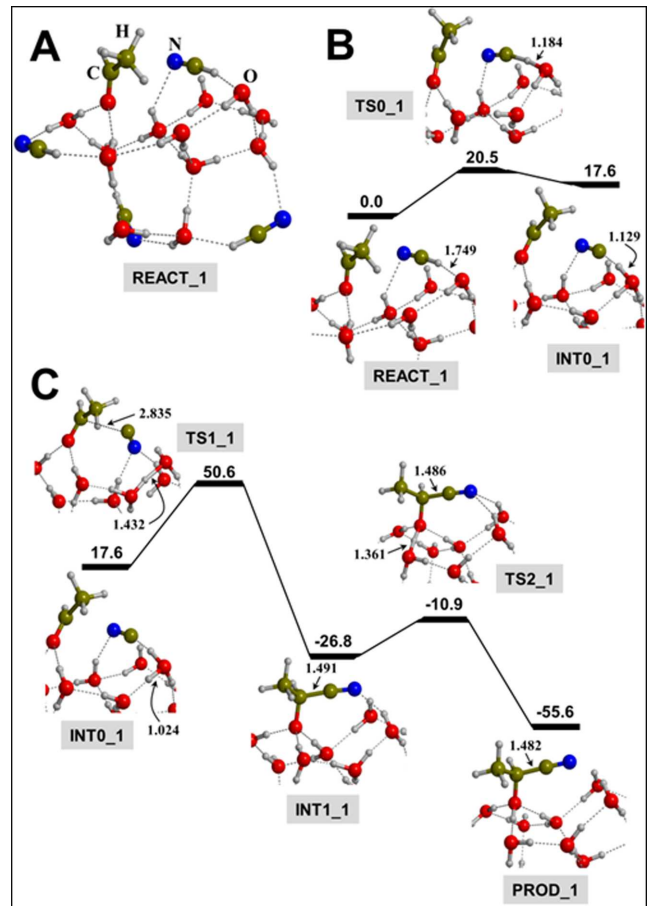


Figure 9. (A) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) optimized structure of the cluster model used for the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ from an ice mixture with a $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{H}_2\text{O}$ composition. (B) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) energy profile including the zero-point energy (ZPE) corrections (in kJ mol^{-1}) for the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ using the cluster model shown in (A). Only the most chemically active part is shown, for the sake of clarity. The zero-energy reference is REACT_1. Bond lengths are in Å. All free values have been calculated at 0 K.

relative free energies at 20 K (see Table 2), whose calculated k and $t_{1/2}$ indicate that the formation of this salt is very fast. It is worth mentioning that the very same first process (namely, proton transfer from HCN to the ice matrix) also takes place in the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ with only H_2O ice (see Fig. 9B). However, the energies of this step are calculated to be unfavourable at 20 K and accordingly, formation of the $[\text{H}_3\text{O}^+ \text{ } ^-\text{CN}]$ salt is not observed in the experiments. Fig. 11 presents the calculated PESs related to the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ in the presence of NH_3 (A) and $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (B) ices starting from the already formed $\text{NH}_4^+/\text{CN}^-$ ion pair. For both systems, the calculated paths adopt the same two-step mechanism: (i) C–C coupling between CN^- and CH_3CHO to form the INT4 $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ anion, and (ii) proton transfer from the NH_4^+ to the negatively charged oxygen atom of $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ to form $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. This last step, however, is direct in the presence of only NH_3 , whereas it is assisted by H_2O with $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. This difference is due to the fact that the NH_4^+ cation is strongly stabilized by H-bond interactions with water molecules, whereas this is not the case with NH_3 , which causes the motion of NH_4^+ to directly interact with $^- \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$.

These structural differences are probably the reason because the overall energy with only NH_3 is lower than with $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Table 2. B3LYP-D3/6–311++G(d, p) relative free energies (ΔG_{rel} , in kJ mol⁻¹ or kK) computed at 20 and 220 K of the stationary points for the formation of HO–CH(CH₃)–CN and ²HN–CH(CH₃)–OH. Calculated rate constants (in s⁻¹) and half-life times ($t_{1/2}$, in s) for the corresponding free energy barriers at these temperatures are also included. These values were obtained using a $\nu_0 = 10^{13}$ s⁻¹.

Ice mixture	Structure	T = 20 K			T = 220 K			Product
		ΔG_{rel} (kJ mol ⁻¹ /kK)	k^a (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	ΔG_{rel} (kJ mol ⁻¹ /kK)	k^a (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	
CH₃CHO/HCN/H₂O Fig. 9	REACT_1	0.0/0.0			0.0/0.0			HOCH(CH₃)CN
	TS0_1	21.8/2.6	6.2×10^{-46}	1.1×10^{45}	28.5/3.4	8.1×10^5	8.6×10^{-7}	
	INT0_1	15.9/1.9			20.5/2.5			
	TS1_1	52.3/6.3	1.1×10^{-125}	6.6×10^{124}	61.9/7.4	9.1×10^{-3}	7.6×10^1	
	INT1_1	-15.1/-6.9			15.1/1.8			
	TS2_1	0.8/0.1	1.2×10^{-30}	5.6×10^{29}	31.0/3.7	2.0×10^5	3.4×10^{-6}	
NH₃/HCN Fig. 10(A)	PROD_1	-37.2/-4.5			-6.7/-0.8			[NH₄⁺-CN]
	REACT_2	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS_2	1.7/0.2	1.8×10^7	3.9×10^{-8}	5.0/0.6	2.9×10^{11}	2.4×10^{-12}	
NH₃/HCN/H₂O Fig. 10(B)	PROD_2	-7.1/-0.8			-1.7/-0.2			[NH₄⁺-CN]
	REACT_3	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS_3	0.8/0.1	2.7×10^9	2.5×10^{-10}	4.6/0.5	3.7×10^{11}	1.9×10^{-12}	
CH₃CHO/HCN/NH₃ Fig. 11(A)	PROD_3	-14.2/-1.7			-7.1/-0.8			HOCH(CH₃)CN
	PROD_2	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS1_4	42.3/5.0	1.8×10^{-99}	3.9×10^{98}	60.7/7.3	1.8×10^{-2}	3.8×10^1	
	INT_4	-32.6/-3.9			-9.2/-1.1			
	TS2_4	-28.0/-3.4	4.0×10^{-1}	1.7	2.9/0.3	6.0×10^9	1.1×10^{-10}	
CH₃CHO/HCN/NH₃/H₂O Fig. 11(B)	PROD_4	-44.8/-5.4			-25.9/-3.1			HOCH(CH₃)CN
	PROD_3	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS1_5	53.1/6.4	6.9×10^{-128}	1.0×10^{127}	67.4/8.1	4.6×10^{-4}	1.5×10^3	
	INT_5	-13.4/-1.6			4.6/0.5			
	TS2_5	10.0/1.2	2.7×10^{-50}	2.6×10^{49}	32.2/3.9	1.0×10^5	6.7×10^{-6}	
CH₃CHO/HCN/NH₃ Fig. 12(B)	PROD_5	-43.1/-5.2			-23.8/-2.9			²HNCH(CH₃)OH
	REACT_6	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS1_6	46.0/5.5	2.6×10^{-109}	2.7×10^{108}	49.8/6.0	6.9	1.0×10^{-1}	
	INT_6	20.5/2.5			25.1/3.0			
	TS2_6	27.2/3.3	3.9×10^{-60}	1.8×10^{59}	30.5/3.7	2.6×10^5	2.7×10^{-6}	
CH₃CHO/HCN/NH₃/H₂O Fig. 13(B)	PROD_6	-7.9/-0.1			-4.6/-0.5			²HNCH(CH₃)OH
	REACT_7	0.0/0.0			0.0/0.0			
	TS1_7	27.6/3.3	3.1×10^{-61}	2.2×10^{60}	19.2/2.3	1.2×10^8	5.6×10^{-9}	
	INT_7	12.6/1.5			12.1/1.4			
	TS2_7	29.3/3.5	1.3×10^{-65}	5.2×10^{64}	33.5/4.0	5.2×10^4	1.3×10^{-5}	
	PROD_7	-10.5/-1.3			-7.1/-0.8			

Notes. ^aRate constants were calculated considering the intrinsic energy barriers, that is, the free energy difference between the transition state and the minimum structure (reactant or intermediate) of lowest energy.

Irrespective of these differences, calculation of k and $t_{1/2}$ derived from the calculated free energy barriers (Table 2) indicates that formation of HOCH(CH₃)CN is only possible at 220 K, contrarily to 20 K.

In addition to formation of HOCH(CH₃)CN, we found that ²HN–CH(CH₃)–OH can also form in our experimental conditions. Formation of this compound occurs both with NH₃/HCN and with NH₃/HCN/H₂O ice mixtures. The cluster models used to simulate the formation of ²HN–CH(CH₃)–OH have the same composition as those employed for the formation of HO–CH(CH₃)CN but differ in the molecule spatial distribution; i.e. the reacting HCN and NH₃ molecules were exchanged in their respective positions. The initial structures are shown in Figs 12(A) and 13(A) for the processes with NH₃/HCN and NH₃/HCN/H₂O, respectively. The calculated PES with NH₃/HCN is shown in Fig. 12(B).

The first step involves an N–C coupling between the reacting NH₃ molecule and CH₃CHO, which is followed by a proton transfer from the reacting NH₃ to an adjacent NH₃, which is converted into

a NH₄⁺ cation, leading to the INT6 ²HN–CH(CH₃)–O⁻ anion. The second step is a proton transfer from NH₄⁺ to ²HN–CH(CH₃)–O⁻ forming the ²HN–CH(CH₃)–OH final compound. The reaction mechanism is quite similar with NH₃/HCN/H₂O, whose PES is shown in Fig. 13(B). The first step is also an N–C coupling between the reactants. However, at variance with NH₃/HCN, the intermediate species that is formed is the INT7 ⁺₃HN–CH(CH₃)–O⁻ zwitterion, which is stabilized by the hydrogen bonds established with the H₂O molecules. Formation of ²HN–CH(CH₃)–OH is achieved by proton transfer from the –NH₃⁺ moiety to the negatively charged O atom, which is assisted by the H₂O ice matrix molecules. The calculated free energy barriers and the corresponding k and $t_{1/2}$ values (Table 2) for both processes, indicate that at 20 K formation of ²HN–CH(CH₃)–OH is kinetically hampered, whereas at 220 K the reactions can proceed.

To sum up, the limiting step in these reactions is the nucleophilic attack of CN⁻ or NH₃ on CH₃CHO except if H₂O is present since H₂O catalyses the condensation of NH₃ on CH₃CHO. In this latter

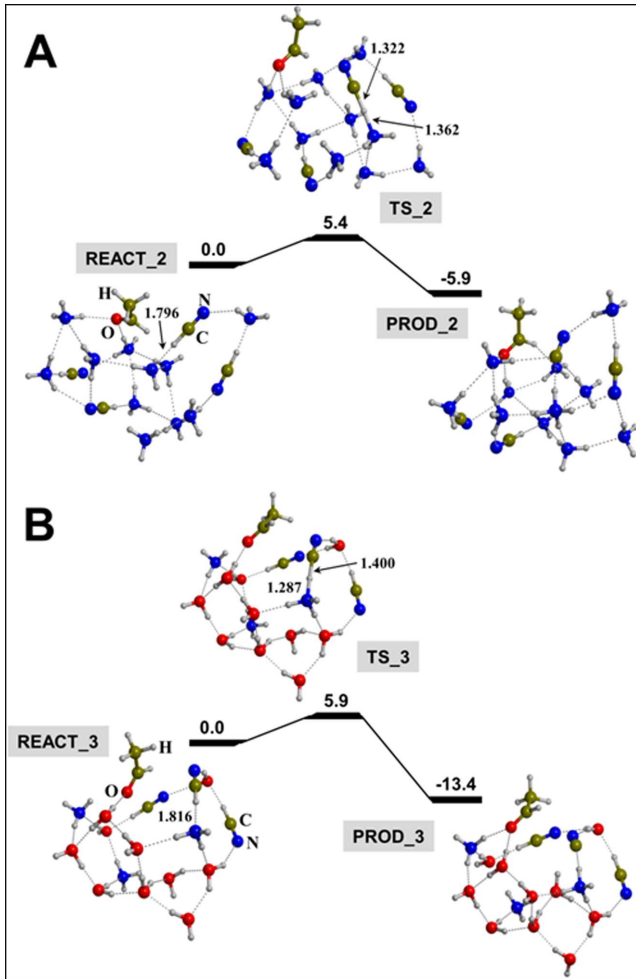


Figure 10. B3LYP-D3/6-311++G(d,p) energy profile including the zero-point energy (ZPE) corrections (in kJ mol^{-1}) for the formation of the $\text{NH}_4^+/\text{CN}^-$ ion pair from an ice mixture of $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ (A) and $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ (B). The zero-energy reference is REACT_2 for panel (A) and REACT_3 for panel (B). Bond lengths are in Å. All free values have been calculated at 0 K.

case, the limiting step is the proton transfer to obtain the neutral product. It has also to be noted that the reaction kinetic of NH_3 on CH_3CHO is twelve orders of magnitude faster than CN^- on CH_3CHO in the presence of H_2O and three orders of magnitude faster without H_2O . Consequently, from an equal amount of CN^- and NH_3 in the initial ice, CH_3CHO will be consumed faster by NH_3 . The aminoalcohol ${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)_n\text{OH}$ is thus the preferred product. Interestingly, in our experiments, not only the $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ and ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ compounds were formed, but the related polymers were also detected. The calculated PESs exposed above are consistent with these findings. That is, all the calculated mechanisms predict the formation of transient negatively charged intermediates. These species, instead of being protonated, can react with other CH_3CHO molecules available in the ice mixture, in which the negatively O atom can be attached to the C atom of the new CH_3CHO molecule. This reaction elongates the backbone chain so it can be understood as the first step towards polymer formation. Accordingly, reaction of CH_3CHO with ${}^-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ (INT4 or INT5) leads to the formation of ${}^-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$, whereas with ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^-$ (INT6) and the ${}^+\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^-$ (INT7) to ${}_2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^-$ and ${}^+\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

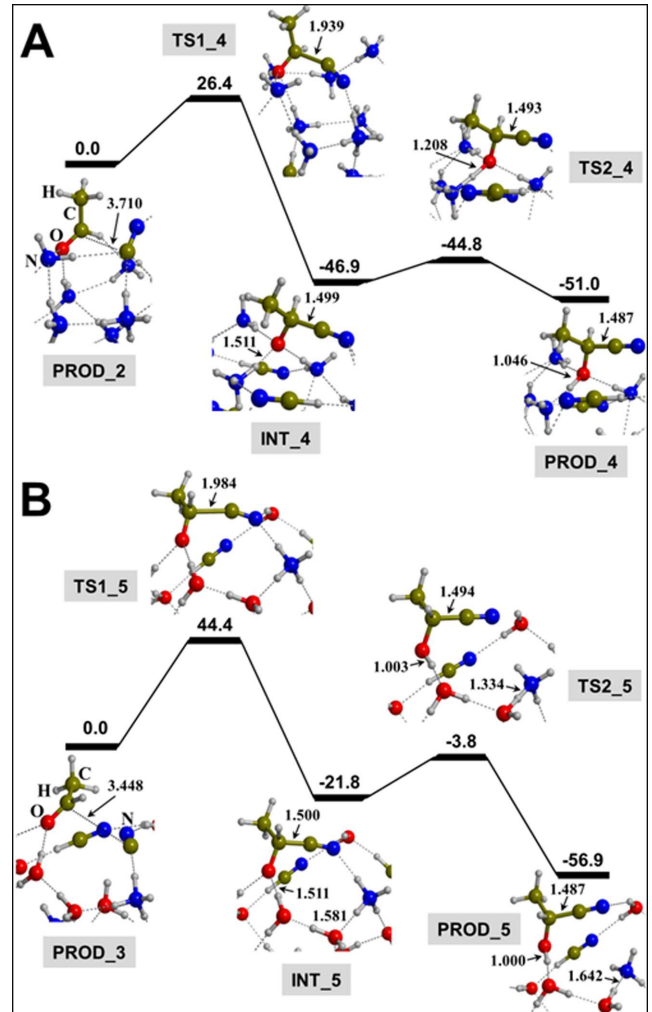


Figure 11. B3LYP-D3/6-311++G(d,p) energy profile including the zero-point energy (ZPE) corrections (in kJ mol^{-1}) for the formation of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ from an ice mixture of $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ (A) and $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCN}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ (B). The zero-energy reference is PROD_2 for panel (A) and PROD_3 for panel (B), which are the $\text{NH}_4^+/\text{CN}^-$ ion pair-containing species shown in Fig. 10. Only the most chemically active part is shown, for the sake of clarity. Bond lengths are in Å. All free values have been calculated at 0 K.

$\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^-$, respectively. This elongation can further be continued by reaction with other CH_3CHO molecules and the polymerization can be truncated by protonating the negatively O end, thus leading to the final neutral polymer. Formation of the $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$ dimer was already computed by some of us by reaction of two CH_2O molecules with HCN in the presence of an H_2O -dominated ice (Danger et al. 2014).

4 THERMAL REACTIVITY OF ACETALDEHYDE IN ASTROPHYSICAL ICES

From the results presented here, as well as those described in Duvernay et al. (2010), we can draw a general scheme of the CH_3CHO reactivity in astrophysical ices containing H_2O , NH_3 and/or HCN (sketched in Fig. 14). When an ice mixture consisting of CH_3CHO and HCN is progressively warmed, no reactivity occurs because HCN is not reactive; i.e. it must be dissociated beforehand. HCN can be activated by H_2O or NH_3 . H_2O assists the

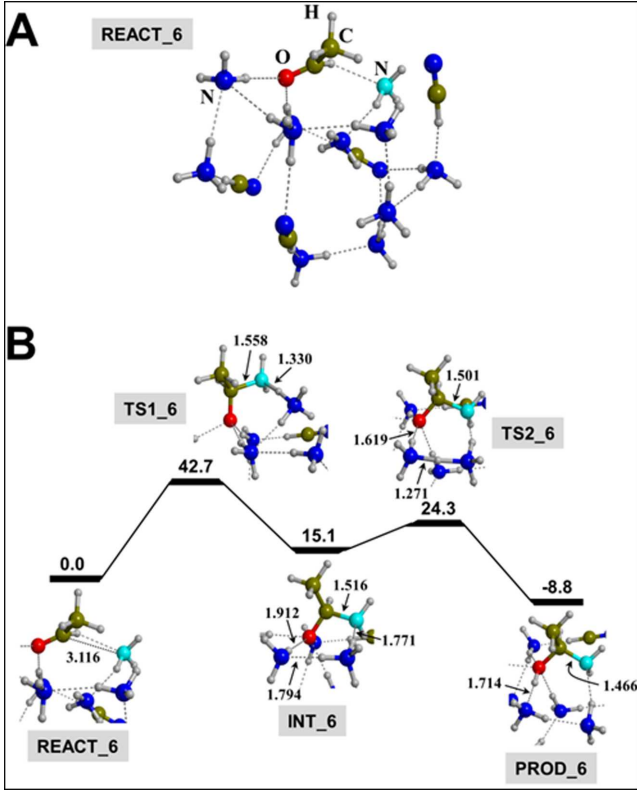


Figure 12. (A) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) optimized structure of the cluster model used for the formation of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ from an ice mixture with a $\text{CH}_3\text{CHO:HCN:NH}_3$ composition. (B) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) energy profile including the zero-point energy (ZPE) corrections (in kJ mol^{-1}) for the formation of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ using the cluster model shown in (A). Only the most chemically active part is shown, for the sake of clarity. The zero-energy reference is REACT_6. Bond lengths are in Å. All free values have been calculated at 0 K.

dissociation of HCN, yielding a transient CN^- ion that immediately reacts with acetaldehyde (the free energy barrier at 220 K, $\Delta G^\ddagger_{220}$, is $28.5 \text{ kJ mol}^{-1}/3.4 \text{ kK}$, see TS0_1 of Table 2). The resulting products are the 2-hydroxypropionitrile ($\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CN}$) and its related polymers ($\text{H-(O-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-CN}$) (for $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CN}$, $\Delta G^\ddagger_{220} = 61.9 \text{ kJ mol}^{-1}/7.4 \text{ kK}$, see TS1_1 of Table 2). NH_3 also activates the HCN dissociation, but in a different way. NH_3 reacts with HCN at low temperature forming the $[\text{NH}_4^+ \text{CN}^-]$ salt ($\Delta G^\ddagger_{220} = 5.0 \text{ kJ mol}^{-1}/0.6 \text{ kK}$, see TS_2 of Table 2). In this case, CN^- is a stable anion that can react with CH_3CHO , also leading to $\text{H-(O-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-CN}$ ($\Delta G^\ddagger_{220} = 60.7 \text{ kJ mol}^{-1}/7.3 \text{ kK}$, see TS1_4 of Table 2). However, this reaction channel competes with the formation of α -aminoethanol (${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$), since NH_3 can also directly react with CH_3CHO ($\Delta G^\ddagger_{220} = 49.8 \text{ kJ mol}^{-1}/6.0 \text{ kK}$, see TS1_6 of Table 2). Moreover, in the presence of H_2O , the reaction is catalysed ($\Delta G^\ddagger_{220} = 19.2 \text{ kJ mol}^{-1}/2.3 \text{ kK}$, see TS1_7 of Table 2).

Therefore, from an ice containing $\text{CH}_3\text{CHO:NH}_3\text{:HCN}$, irrespective of the presence of H_2O , both $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CN}$ and ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ can be formed. Large initial concentrations of CH_3CHO also lead to the formation of the related polymers $\text{H-(O-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-CN}$ and ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-O}_n\text{-H}$. However, as already noted in Section 3.3, ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ forms faster than $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CN}$ ($\Delta G^\ddagger_{220} = 19.2 \text{ kJ mol}^{-1}/2.3 \text{ kK}$ (TS1_7 of Table 2) and $\Delta G^\ddagger_{220} = 67.4 \text{ kJ mol}^{-1}/8.1 \text{ kK}$ (TS1_5 of Table 2), respectively) and it is thus the preferred product. Furthermore, if realistic

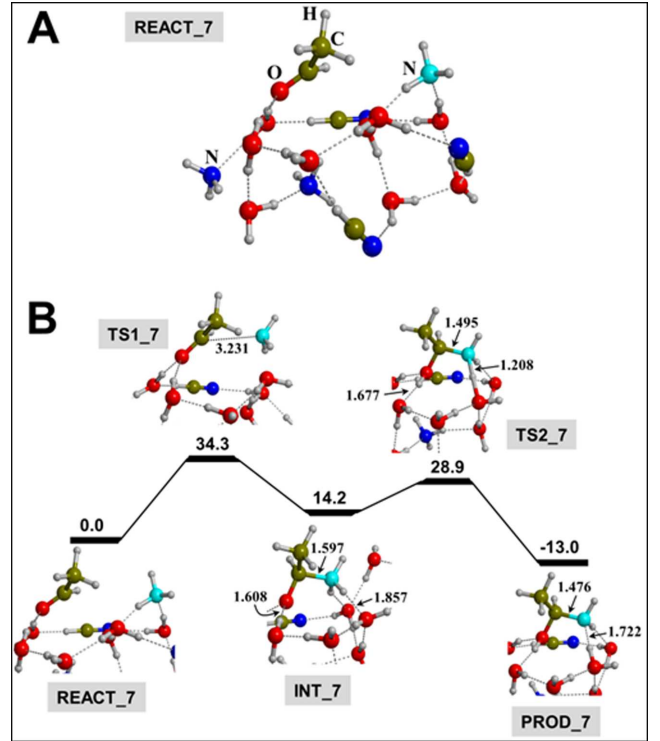


Figure 13. (A) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) optimized structure of the cluster model used for the formation of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ from an ice mixture with a $\text{CH}_3\text{CHO:HCN:NH}_3\text{:H}_2\text{O}$ composition. (B) B3LYP-D3/6-311++G(d,p) energy profile including the zero-point energy (ZPE) corrections (in kJ mol^{-1}) for the formation of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ using the cluster model shown in (A). Only the most chemically active part is shown, for the sake of clarity. The zero-energy reference is REACT_7. Bond lengths are in Å. All free values have been calculated at 0 K.

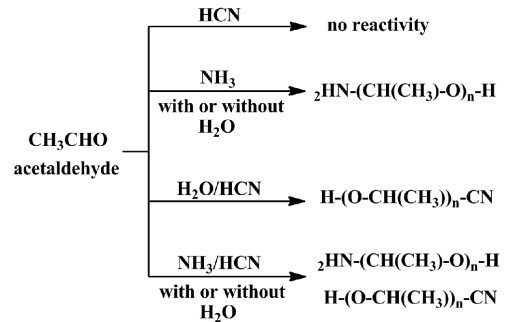


Figure 14. Reactivity of acetaldehyde CH_3CHO as observed in laboratory conditions simulating reactivity in astrophysical ices (high vacuum 10^{-9} mbar, solid phase 20–300 K) containing H_2O , NH_3 and/or HCN.

astrophysical ice compositions are used; i.e. concentrations of NH_3 higher than the HCN ones, a prevalence of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-O}_n\text{-H}$ formation is also observed compared to $\text{H-(O-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-CN}$, which is only present in trace amounts (see Fig. 5B). This is of great relevance in the astrochemical context because formation of ${}^2\text{HN-CH(CH}_3\text{)-OH}$ is the first step towards alanine formation in the Strecker synthesis. Therefore, it seems that CH_3CHO and CH_2O react with both NH_3 and HCN, even if the reaction with CH_3CHO requires higher activation energy due to the increase of steric hindrance around the carbonyl. At variance with CH_2O , however, it is worth mentioning that reactions involving CH_3CHO yield the

formation of chiral compounds, so that chiral compounds can be formed in the bulk of icy grains in astrophysical environments if the local energy is sufficient. This has not been explored in detail in our experiments since only racemic mixtures are formed (i.e. no enantiomeric excess), but new experiments specifically devoted to investigate the enantiomeric synthesis of organic compounds in astrophysical ices will certainly contribute to the understanding of this fundamental aspect.

5 CONCLUSIONS

In this contribution, the reactivity of acetaldehyde (CH_3CHO) in astrophysical ice analogues was investigated in the presence of NH_3 and/or HCN , both in the presence and absence of H_2O , by using infrared and mass spectrometry measurements in combination with quantum chemical calculations. Pure ices consisting of CH_3CHO and HCN do not show reactivity during the warming. However, in the presence of H_2O , NH_3 , or an $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ mixture, reaction occurs leading to the formation of 2-hydroxypropionitrile ($\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$). Moreover, in the presence of NH_3 , a competing reaction leading to the formation of α -aminoethanol (${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$) also takes place. Therefore, measurements based on infrared spectroscopy and mass spectrometry indicate that from an ice with an initial composition of $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ that is progressively warmed, two different products are formed: $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ and ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$. Characterization of their PESs at the B3LYP-D3 level supports these findings. The relative abundance of NH_3/HCN in the initial ice determines the final ratio between these two compounds. When this ratio increases, formation of ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ becomes preponderant. Polymers of these two compounds also formed, whose amounts depend on the initial concentrations in the ice; the larger the CH_3CHO initial concentration, the more polymer formation. These results are of great relevance in elucidating those pathways that can contribute to the formation of amino acid precursors from reactions occurring in the bulk of astrophysical ices. In this work, it is shown that, by adopting realistic compositions of astrophysical ices (i.e. larger concentrations of NH_3 than HCN), formation of ${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ is uniquely more favourable compared to $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ formation. This finding is of paramount importance because it points out that the first step of the Strecker synthesis involved in the formation of alanine (${}^2\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$), the simplest chiral amino acid, is an operating chemical channel.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the French national program ‘Physique Chimie du Milieu Interstellaire’ (P.C.M.I, INSU), ‘Environnements Planétaires et Origines de la Vie’ (EPOV, CNRS), ‘Programme National de Planétologie’ (PNP, CNRS), the ‘Centre National d’Etudes Spatiales’ (C.N.E.S) from its exobiology program and PhD grant from Région Provence-Alpes-Côte d’Azur

(PACA). This work was further supported by the ANR project VAHIA (Grant ANR-12-JS08-0001-01) of the French Agence Nationale de la Recherche. AR is indebted to Programa Banco de Santander for a UAB distinguished postdoctoral research contract. Financial support from MICINN (projects CTQ2013-40347-ERC and CTQ2011-24847/BQU) and the use of the Catalonia Supercomputer Centre (CESCA) and of Barcelona Supercomputing Center through the QCM-2014-3-0032 project are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Becke A. D., 1993, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., 1997, *AJ*, **476**, 932
- Borget F., Danger G., Duvernay F., Chomat M., Vinogradoff V., Theulé P., Chiavassa T., 2012, *A&A*, **541**, A114
- Bossa J. B., Theulé P., Duvernay F., Chiavassa T., 2009, *AJ*, **707**, 1524
- Burton A. S., Stern J. C., Elsila J. E., Glavin D. P., Dworkin J. P., 2012, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5459
- Danger G., Borget F., Chomat M., Duvernay F., Theulé P., Guillemin J.-C., Le Sergeant D’Hendecourt L., Chiavassa T., 2011, *A&A*, **535**, A47
- Danger G., Duvernay F., Theulé P., Borget F., Chiavassa T., 2012, *AJ*, **756**, 11
- Danger G., Rimola A., Abou Mrad N., Duvernay F., Roussin G., Theulé P., Chiavassa T., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 3360
- Dovesi R. et al., 2009, *CRYSTAL09 User’s Manual*. Univ. Torino, Torino
- Duvernay F., Dufaut V., Danger G., Theulé P., Borget F., Chiavassa T., 2010, *A&A*, **523**, A79
- Elsila J. E., Dworkin J. P., Bernstein M. P., Martin M. P., Sandford S. A., 2007, *AJ*, **660**, 911
- Fresneau A., Danger G., Rimola A., Theulé P., Duvernay F., Chiavassa T., 2014, *MNRAS*, **443**, 2991
- Frisch M. J. et al., 2013, *GAUSSIAN 09*. Gaussian Inc, Wallingford, CT
- Gerakines P. A., Moore M. H., Hudson R. L., 2004, *Icarus*, **170**(1), 202
- Gerakines P. A., Schutte W. A., Greenberg J. M., Vandishoeck E. F., 1995, *A&A*, **296**, 810
- Grimme S., 2010, *J. Chem. Phys. Chem. Phys.*, **132**, 154104
- Kendall E. C., McKenzie B. F., 1929, *Org. Synth.*, **9**, 4
- Lee C., Yang W., Parr R. G., 1988, *Phys. Rev. B.*, **37**, 785
- Lerner N. R., Cooper G. W., 2005, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 2901
- McQuarrie D., 1986, *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York
- Noble J. A., Theulé P., Borget F., Danger G., Chomat M., Duvernay F., Mispelaer F., Chiavassa T., 2013, *MNRAS*, **428**, 3262
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., 1996, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865
- Rimola A., Sodupe M., Ugliengo P., 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5285
- Schutte W., Allamandola L., Sandford S., 1993, *Icarus*, **104**, 118
- Strecker A., 1854, *Ann. Chemie Pharm.*, **91**, 349
- Vinogradoff V., Rimola A., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Chiavassa T., 2012a, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12309
- Vinogradoff V., Duvernay F., Farabet M., Danger G., Theulé P., Borget F., Guillemin J. C., Chiavassa T., 2012b, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 2225

This paper has been typeset from a Microsoft Word file prepared by the author.

Article 2 – Trapping in water - an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices: the case of acetone $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ and ammonia NH_3



Trapping in water – an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices: the case of acetone $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ and ammonia NH_3

Aurélien Fresneau,¹ Grégoire Danger,^{1★} Albert Rimola,² Patrice Theule,¹
Fabrice Duvernay¹ and Thierry Chiavassa¹

¹Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, F-13397 Marseille, France

²Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra

Accepted 2014 July 3. Received 2014 July 2; in original form 2014 June 18

ABSTRACT

Water is the most abundant compound in interstellar and cometary ices. Laboratory experiments on ice analogues have shown that water has a great influence on the chemical activity of these ices. In this study, we investigated the reactivity of acetone–ammonia ices, showing that water is an essential component in chemical reactions with high activation energies. In a water-free binary ice, acetone and ammonia do not react due to high activation energy, as the reactants desorb before reacting (at 120 and 140 K, respectively). By contrast, our study shows that under experimental conditions of ~ 150 K, this reaction does occur in the presence of water. Here, water traps reactants in the solid phase above their desorption temperatures, allowing them to gather thermal energy as the reaction proceeds. Using infrared spectroscopy and mass spectrometry associated with isotopic labelling, as well as quantum chemical calculations, 2-aminopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) was identified as the acetone–ammonia reaction product. The formation of this product may represent the first step towards formation of 2-aminoisobutyric acid (AIB) in the Strecker synthesis. The activation energy for the formation of 2-aminopropan-2-ol was measured to be 42 ± 3 kJ mol^{−1}, while its desorption energy equalled 61.3 ± 0.1 kJ mol^{−1}. Our work demonstrates that astrophysical water, rather than being a non-thermally reactive species, is crucial for the evolution of complex chemistry occurring in the Universe.

Key words: astrochemistry – molecular data – molecular processes – methods: laboratory – comets: general.

1 INTRODUCTION

Complex organic molecules are widely observed across the interstellar medium; however, their formation is presently poorly understood. Gas-phase chemistry, involving both neutrals and ions, is of significant importance and may explain the abundance of many interstellar molecules (Herbst & van Dishoeck 2009). In spite of this, the role of cosmic grains is also acknowledged to explain the formation of other molecules, among them H_2 , the most abundant molecule in the Universe. Formation of other important compounds, such as H_2O (Dulieu, Amiaud & Fillion 2009) or CO_2 (Ioppolo et al. 2011, Oba et al. 2010) and saturated molecules such as CH_3OH (Watanabe & Kouchi 2002), CH_3NH_2 (Theule et al. 2011a) or NH_2OH (Congiu et al. 2012), are also thought to require the presence of cosmic grains. Atomic and radical reactions occurring on the surface of these grains in dense molecular clouds result in the formation and growth of ice mantles. The chemical composi-

tion of the ices further evolves, particularly in star-forming regions, due to the effects of thermal heating (Theule et al. 2013) and non-thermal processes such as irradiation by secondary UV photons and electrons.

Among molecules belonging to the grain ice mantles, water is the most abundant in interstellar and cometary ices, and affects the ice chemistry in several ways. First, water can be a reactant – for instance, it may react as a base with isocyanic acid HNCO to form $\text{H}_3\text{O}^+\text{OCN}^-$ (Theule et al. 2011b). Secondly, water can also act as a catalyst, as is the case in the formation of carbodiimide ($\text{HNC}-\text{CNH}$) from cyanamide (NH_2CN) (Duvernay et al. 2004, 2005), or in the formation of hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN) by activating HCN to react with H_2CO (Danger et al. 2014). In addition to these chemical roles, water also plays an important physical role (often neglected) in interstellar ice chemistry. The trapping of the reactants inside water ice mantles delays the desorption of the reactants, which in turn allows the reactants to reach higher temperatures than if they had sublimated in the absence of water. This phenomenon is particularly important for reactions with high activation energies. Moreover, it also enables the bulk diffusion of reactants at

★E-mail: gregoire.danger@univ-amu.fr

temperatures at which they should have desorbed from a grain surface. The co-desorption of interstellar molecules within the water ice mantles has been studied under laboratory conditions (Collings et al. 2004) and its impact on interstellar chemistry has been modelled (Viti et al. 2004).

In this study, we investigated this phenomenon by analyzing the reaction of ammonia with aldehydes and ketones, which results in aminoalcohols ($\text{NH}_3\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$). Recent work indicates that the reaction of NH_3 and formaldehyde (H_2CO) produces aminomethanol ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) with an activation energy (E_a) of 4.5 kJ mol^{-1} (Bossa et al. 2009), whereas with acetaldehyde (CH_3CHO) α -aminoethanol is produced ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), where $E_a = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Duvernay et al. 2010). Interestingly, these activation energies are below or similar to the desorption energies of the reactants; e.g. 25 kJ mol^{-1} for NH_3 (Ulbricht et al. 2006) and 27 kJ mol^{-1} for H_2CO (Noble et al. 2012). In these cases, the residence time of the reactants is longer than the reaction time. Here, we studied the reaction of NH_3 with acetone (CH_3COCH_3), the next member in the carbonyl series. Using infrared spectroscopy and mass spectroscopy with either $^{14}\text{NH}_3$ or $^{15}\text{NH}_3$ and quantum chemical calculations, we characterized the 2-aminopropan-2-ol ($2\text{HN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$) as the reaction product, whose formation is the first step towards the synthesis of 2-aminoisobutyric acid ($\text{NH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$, AIB). The activation energy of this reaction is obtained as well as the desorption energy of this product. Our experimental data are used in a modelling study devoted to finally discuss and highlight the trapping role of water in astrophysical ices.

2 METHODS

2.1 Reactant and experimental set-up

Acetone ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ was purchased from Sigma Aldrich, and ammonia ^{14}N (99.9 per cent purity) from Air Liquide and ammonia ^{15}N (99.9 per cent purity) from Eurisotop. Water was distilled before use.

All experiments were performed with the AHIA system (Analyses from the Heating of Interstellar Ices Analogs), which consists of a high vacuum chamber presenting a pressure of 5×10^{-9} mbar at 295 K and 10^{-9} mbar at 20 K. The gaseous mixture was deposited at a rate of $6 \times 10^{-1} \text{ mol min}^{-1}$ on a gold-plated surface kept at 20 K with a model 21 CTI cold head. The thermal processing of the ice mixture was performed at a heating rate of 4 K min^{-1} or 2 K min^{-1} using a resistive heater along with a Lakeshore model 331 temperature controller.

The infrared spectra of the sample were recorded in reflection absorption mode between 4000 and 600 cm^{-1} using a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer with a MCT detector. Each spectrum was averaged over 100 scans with a 1 cm^{-1} resolution. For the quantitative estimations of the relative amount of NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ or H_2O in the ice, the following band strengths were used: for NH_3 ω_{NH} at 1064 cm^{-1} with $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$, for $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ν_{CO} at 1705 cm^{-1} with $1 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ (a common value used for carbonyl) or ν_{CC} at 1228 cm^{-1} with $8.6 \times 10^{-19} \text{ cm molecule}^{-1}$ (derived from the band strength at 1705 cm^{-1}), and for H_2O ν_{OH} at 3395 cm^{-1} with $2 \times 10^{-16} \text{ cm molecule}^{-1}$.

Mass spectra were monitored using a RGA quadrupole mass spectrometer (MKS Microvision-IP plus) as the products were desorbed during the controlled temperature ramp. The ionization source was a 70 eV impact electronic source and the mass spectra were recorded between 1 and 100 amu in a full scan.

Since products mainly desorb with water, the following heating procedure was used to obtain a clear product characterization. The sample holder was first warmed from 20 to 130 K at 4 K min^{-1} and then warmed from 130 K to 185 K at 2 K min^{-1} to ensure that products remain on the sample holder while water desorbs. After reaching 185 K, the sample holder was cooled down to 130 K. At 130 K a 100 scans FT-IR spectrum was performed. A 4 K min^{-1} ramp was then applied while the ion current of the mass spectrometer was recorded to obtain a full Temperature Program Desorption (TPD) of refractory compounds. Product characterization was assisted by replacing $^{14}\text{NH}_3$ in the ice mixture with $^{15}\text{NH}_3$ leading to a shift in FT-IR and mass spectra for all products carrying a nitrogen atom.

2.2 Computational details

All calculations were performed using the GAUSSIAN09 package program (Frisch et al. 2013). The structure of each stationary point was fully optimized using the B3LYP-D3 method, which includes an empirical *a posteriori* correction term proposed by Grimme (Grimme 2010) to account for dispersion forces [missed in the pure B3LYP (Lee, Yang & Parr 1988; Becke 1993) method] with the standard 6-311++G(D,P) basis set. All structures were characterized by the analytical calculation of the harmonic frequencies as minima (reactants, intermediates and products) and saddle points (transition states). For some difficult cases, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations at the same level of theory were carried out to ensure that a given transition structure connects the expected reactant and product. The free energies calculated at different temperatures were obtained by computing the thermochemical corrections to the electronic energy values using the standard harmonic oscillator formulae (McQuarrie 1986) computed at B3LYP-D3/6-311++G(D,P). The vibrational frequencies of the simulated spectra were scaled by a 0.97 factor (Scott 1996).

2.3 Ice chemistry model

The ice reactivity was modelled by a set of ordinary differential equations, similarly to what is done in rate equations describing gas-grain astrochemistry codes. The reactivity is considered as a second-order reaction, with a partial order one for each reactant. This chemistry model only takes into account the amination process since it has the highest energy barrier and is thus the determining step. An example of this is given in Fig. 5, where the amination of acetone needs the highest energy (20 kJ mol^{-1} at 150 K or 22 kJ mol^{-1} at 175 K). Therefore the activation energy used for this modelling is this determining step. The kinetic equation for the reactivity between acetone and ammonia is written as:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/\text{dt} = -k_r(T)[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COCH}_3] \quad (1)$$

where $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ is the abundance of $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ and $k_r(T) = \nu_r \exp(-E_a/RT)$ is the reaction rate constant. The parameters ν_r and E_a are taken from the experimental measurements in this paper. Such a description assumes that the reaction is not diffusion limited. Such an assumption is wrong at low-temperature for low-abundance species. At high temperature, the reactants can move on several absorption sites on a lower time scale than the rate of reaction (Mispelaer et al. 2013). Thus, we will use equation (1) for high temperature simulations in the discussion section. Moreover, the way we extract the reaction rate from temperature programmed reaction experiments strengthens this assumption.

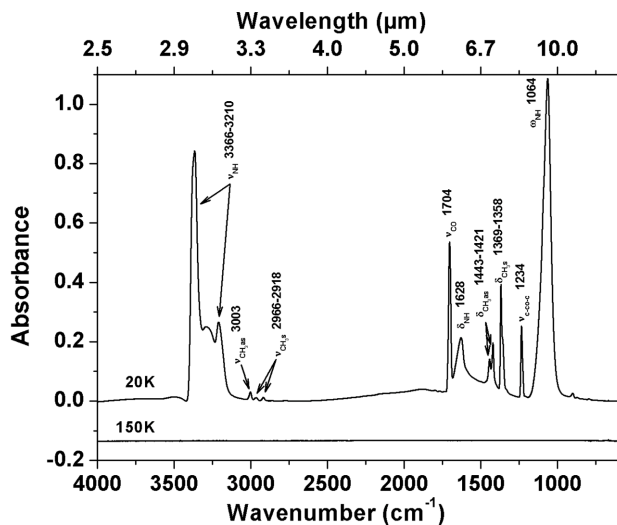


Figure 1. Infrared spectra of an acetone:NH₃ 0.7:1 ice at 20 K (A) and subsequently warmed to 150 K (B). Infrared bands of acetone and NH₃ are displayed.

A first-order Wigner-Polanyi law is used for the desorption of species. This equation describes surface desorption. More developments are currently performed to describe bulk desorption. However in a first attempt, we use a first-order Wigner-Polanyi law which is commonly used in astrochemistry codes, e.g.:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/dt = -k_d(T)[\text{CH}_3\text{COCH}_3]. \quad (2)$$

The values of the ν_r pre-exponential factor and desorption energies E_d used in this work are summarized in Table 3. To model the trapping of the volatile molecules in bulk ice, we assign the H₂O desorption parameters to all the species. In doing this we consider that all the molecules are hydrogen-bonded and can be considered as H₂O like (Collings et al. 2004), and as such entirely co-desorb with bulk water ice. This assumption is consistent with recent results on noble gas, which show that the trapped fraction is close to unity for thick ice (May, Smith & Kay 2013). The set of desorption and reaction equation is solved using the ODEPACK dlsode ordinary differential equations Fortran solver for a time up to 10⁸ years. Such a reduced system is very instrumental in evidencing the role of the water ice mantle in high-energy barrier thermal reactions.

3 REACTIVITY OF ACETONE AND NH₃

3.1 Formation and characterization of 2HN-C(CH₃)₂-OH

An ice mixture containing acetone:NH₃ in a 0.7:1 ratio was formed at 20 K (Fig. 1). In our experimental conditions, there is no reaction between acetone and NH₃, since no product formation is observed by means of infrared spectroscopy and mass spectrometry measurements (see Supplementary Information SI, noted Figs. S1-S5 or Table S1 in the article). This contrasts with ices of aldehydes and NH₃, in which aminoalcohols do indeed form (Bossa et al. 2009; Duvernay et al. 2010). Acetone and NH₃ leave the sample holder at their own desorption temperatures; namely, 140 K and 120 K, respectively.

Several factors can explain this lack of reactivity: an increase of the steric hindrance of acetone, which can hinder the N attack of NH₃ on the acetone CO group; the increase of the dispersive

intermolecular forces due to the presence of two -CH₃ groups; and the reduced mobility of acetone compared to aldehydes. The latter two factors impede the diffusivity of acetone in encountering NH₃ molecules. All these factors result in the higher activation energy of this reaction relative to the desorption energies of the reactants. Consequently, NH₃ and acetone desorb before reacting.

Because water can play a significant role in reactivity, an ice comprising acetone and NH₃ containing H₂O is also formed at 20 K (Fig. 2A). The ratio of acetone:NH₃:H₂O is estimated to be 1.0:0.6:0.4. The infrared spectrum of this ice at 20 K is displayed in Fig. 2(A) and the corresponding band assignments for each component are listed in Table 1. This ice is then warmed at 4 K min⁻¹ up to 130 K and then at 2 K min⁻¹ from 130 K to 185 K. In the 600–1500 cm⁻¹ range of the infrared spectrum, new bands at 881 cm⁻¹ and 1155 cm⁻¹ appear at about 150 K, while above 155 K smaller bands appear at 763, 931, 996, 1013 and 1385 cm⁻¹. Upon water desorption (around 185 K), a residue is still present (Fig. 2C), as opposed to that which is observed in the absence of H₂O. This spectrum presents infrared bands that can fit with an aminoalcohol (Bossa et al. 2009; Duvernay et al. 2010). Bands at 3325 cm⁻¹ and 3275 cm⁻¹ could correspond to ν_{as} and ν_s of the amino group, while the band at 3092 cm⁻¹ could correspond to a ν_{OH} of an alcohol moiety. Furthermore, a ν_{CH} of the methyl groups can be present at 2973 cm⁻¹ and for ν_{C-O} and ν_{C-N} at 1213 cm⁻¹ and 910 cm⁻¹, respectively (Table 2). This infrared profile can be attributed to the 2-aminopropan-2-ol (2HN-C(CH₃)₂-OH) which comes from the addition of NH₃ on acetone. To confirm this assumption, a similar ice was formed by substituting ¹⁴NH₃ with ¹⁵NH₃ (Fig. 2A and Table 1). The same warming sequence was then applied and a residue presenting the same infrared profile was obtained after the water desorption.

Remarkably, some band shifts are observed (Table 2), which concern infrared bands attributed to vibrations related to the amino group of 2-aminopropan-2-ol; e.g., ν_{as} and ν_s present a shift of 8 cm⁻¹ and 5 cm⁻¹, respectively, whereas the δ_{NH_2} presents a shift of 6 cm⁻¹, and 5 cm⁻¹ for ν_{C-N} . Moreover, the IR spectrum of the residue containing ¹⁴N was also compared to that simulated theoretically using quantum chemical calculations for a cluster made up by 10 2HN-C(CH₃)₂-OH molecules (Fig. S4) to create a model of the 2-aminopropan-2-ol ice residue (Fig. 2C). An agreement is observed between the theoretical and the experimental spectra, which allowed us to assign the bands to corresponding vibrations through visual inspection of the simulated spectrum (Table 2).

Furthermore, band shifts between ¹⁴N and ¹⁵N products also indicate concordance between experimental and theoretical spectra (Table 2). All these results confirm that a compound containing -NH₂ and -OH moieties was formed, which could reasonably be 2-aminopropan-2-ol. To strengthen this hypothesis, mass spectra of these residues were also monitored during the warming period. A bar chart view at 211 K is displayed in Figs 3(A) and (B) for ¹⁴N and ¹⁵N isotopologues, respectively. In each case, molecular ions at m/z 75 for ¹⁴N (m/z 76 for ¹⁵N) are not observed probably due to a low stability of this compound with an ionization of 70 eV. However, for the ¹⁴N isotopologue, various fragments that can correspond to the loss of -CH₃, -NH₃ and H₂O are observed at m/z 60, 58 and 57, respectively. The main fragments are observed at m/z 43 and m/z 42, which may correspond to the successive losses of -NH₃ and -CH₃ for the ion at 43, and -H₂O and -CH₃ for the ion at 42. These attributions are further confirmed by the mass spectrum of the ¹⁵N isotopologue; that is, all fragments that include an NH₂ moiety (m/z 60, 57 and 42 for the ¹⁴NH₃ ice) present a mass shift of one for the ¹⁵NH₃ ice (m/z 61, 58 and 43), which confirms the incorporation of

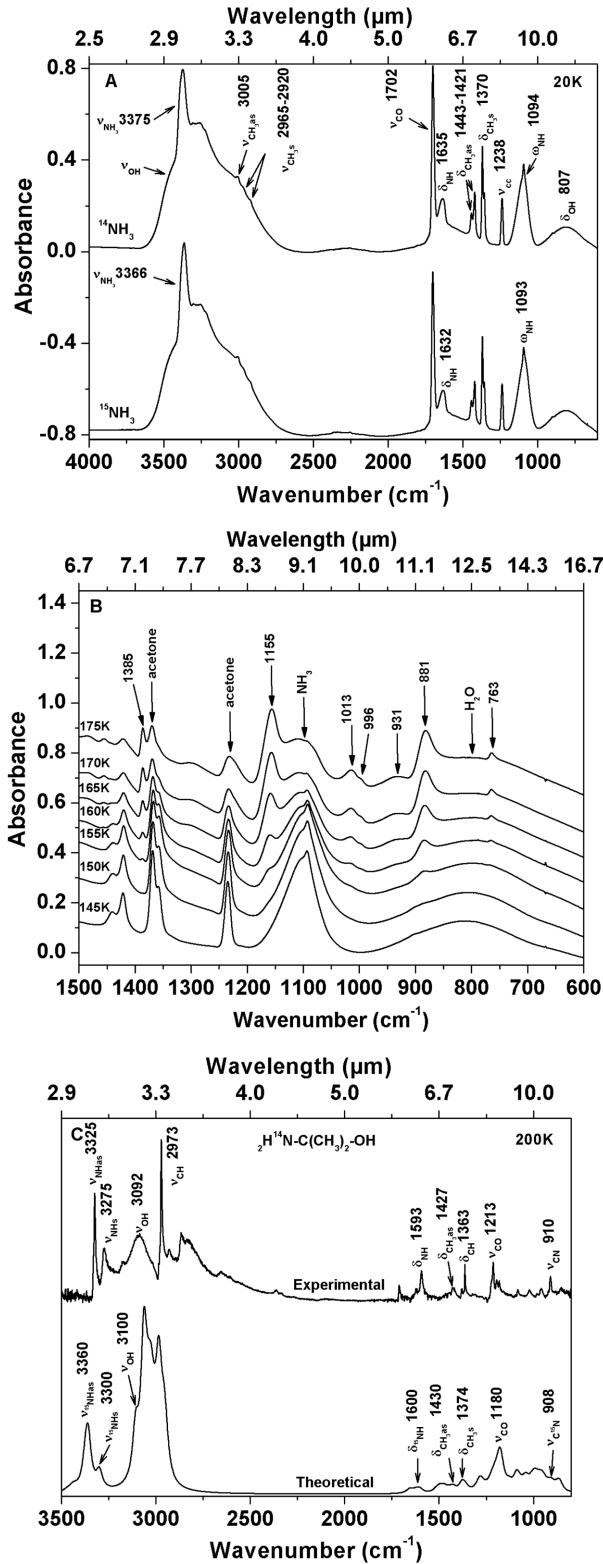


Figure 2. Infrared spectra of an acetone:NH₃:H₂O 1:0.6:0.4 ice at 20 K with ¹⁴NH₃ or ¹⁵NH₃ (A). Evolution of infrared spectra of ¹⁴N ice between 145 K and 175 K (B). Spectra of the product obtained for the ¹⁴N residue after being warmed to 200 K (see experimental section for further details about product purification) and the theoretical spectrum of ²H¹⁴N-C(CH₃)₂-OH (C). The product formed is assigned as 2-aminopropan-2-ol ²HN-C(CH₃)₂-OH. Attributions of infrared bands to reactants and products are displayed in each figure.

Table 1. Wavenumbers of acetone, NH₃ and H₂O reported in Fig. 2(A). Band attributions and band strengths used for quantification are also reported.

Reactant wavenumbers (cm ⁻¹)			Attributions	A (cm molecule ⁻¹)
Acetone	NH ₃	H ₂ O		
—	—	3382	ν_{OH}	2×10^{-16}
—	3375/3366	—	ν_{14NH}/ν_{15NH}	1.1×10^{-17}
3005	—	—	ν_{CH3as}	—
2965	—	—	ν_{CH3s}	—
2920	—	—	ν_{CH3s}	—
1702	—	—	$\nu_{C=O}$	1×10^{-17a}
—	1635/1632	—	$\delta_{14NH3}/\delta_{15NH3}$	—
1443	—	—	$\delta(CH3)$	—
1421	—	—	$\delta(CH3)$	—
1370	—	—	$\delta(CH3)$	—
1357	—	—	$\delta(CH3)$	—
1238	—	—	ν_{CC}	8.6×10^{-19b}
—	1094/1093	—	$\omega_{14NH3}/\omega_{15NH3}$	1.3×10^{-17}
—	—	807	ω_{OH}	—

Note: ^aValue commonly attributed to carbonyl stretching. ^bExtrapolated from the pure acetone spectrum using the band strength at 1705 cm⁻¹.

Table 2. Wavenumbers of product formed after the warming of an acetone:NH₃:H₂O 1:0.6:0.4 ice using ¹⁴NH₃ or ¹⁵NH₃ (Fig. 4B). Band attributions and wavenumbers variations between ¹⁴N and ¹⁵N products (Δ ¹⁴N-¹⁵N) for experimental and theoretical spectra are also reported.

Product wavenumbers (cm ⁻¹)		Attributions	Δ ¹⁴ N- ¹⁵ N	
² H ¹⁴ N-C(CH ₃) ₂ -OH	² H ¹⁵ N-C(CH ₃) ₂ -OH		Exp	Theo
3325	3317	ν_{NHas}	8	<2
3275	3270	ν_{NHs}	5	7
3092	3092	ν_{OH}	0	0
2973	2973	ν_{CHas}	0	0
1593	1589	δ_{NH}	6	8
1427	1427	δ_{CH3}	0	0
1363	1363	δ_{CH3}	0	0
1213	1213	ν_{C-O}	0	<2
910	905	ν_{C-N}	5	6

NH₃ in the molecule. Therefore, mass and infrared results provide valuable data to assign this residue as ²HN-C(CH₃)₂-OH.

This result highlights a new role that H₂O plays in the chemistry of interstellar or cometary ices. Without H₂O, NH₃ and acetone sublimate at their own desorption temperatures (120 K and 140 K respectively) without reacting, while in the presence of H₂O, some NH₃ and acetone remains inside the water ice up to the H₂O desorption temperature (180 K). Trapped inside water ice, NH₃ and acetone can remain at higher temperatures than their desorption values; they can collect the thermal energy needed to proceed with the nucleophile addition of NH₃ on acetone to form 2-aminopropan-2-ol. This reaction occurs at higher temperatures than the desorption of each reactant, meaning that H₂O is essential in this reaction due to its capacity to trap reactants until they reach a temperature where they can react (150 K).

3.2 Activation energy and desorption energy of ²HN-C(CH₃)₂-OH

The activation energy of the 2-aminopropan-2-ol formation is estimated by monitoring the growth of the band at 881 cm⁻¹ (910 cm⁻¹ after H₂O desorption) relative to the ν_{CN} stretching mode. As displayed in Fig. 4(A), its formation is observable from

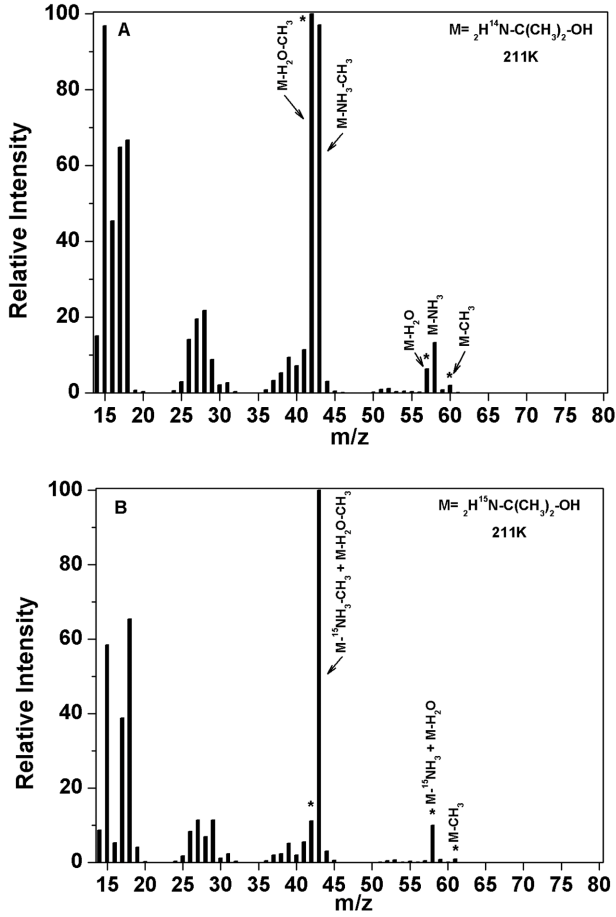


Figure 3. Mass spectra of ${}^2\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-OH}$ in a barchart form obtained at its maximum of desorption 211 K for isotopologues ${}^{14}\text{N}$ (A) or ${}^{15}\text{N}$ (B) (residue displayed in Fig. 5C). Some ion attributions are displayed in each spectrum.

145 K and grows until water desorption occurs (~ 175 K). Above 175 K the amount of product decreases due to the water desorption that volatilizes the majority of the product from the sample holder. This profile can be fitted to obtain an estimation of the activation energy of the reaction. For this purpose, data up to 165 K are taken into account, since above this value 2-aminopropan-2-ol starts to desorb. We obtain the following values for the activation energy: $(\nu_0, E_a) = 1 \times 10^{10} \pm 10^1 \text{ s}^{-1}, 42 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. It is worth mentioning that we take the approximation of a pseudo-order one since we do not control the exact composition of the acetone–ammonia ratio in the water ice, which is certainly different from the one of the deposited ice. Thus, these values are only an approximation and have to be taken as such.

The TPD of the most intense ion m/z 43 of 2-aminopropan-2-ol is displayed in Fig. 4(B). This profile presents a zero order desorption with a maximum at 211 K. This profile is fitted, and the following values are obtained for the desorption energy of 2-aminopropan-2-ol $(\nu_0, E_d) = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}, 61.3 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.3 Simulation of the mechanism for the formation of ${}^2\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-OH}$

Quantum chemical calculations are used here to address the mechanistic steps for the formation of 2-aminopropan-2-ol from reaction between NH_3 and acetone in a water-dominated ice. This ice mixture

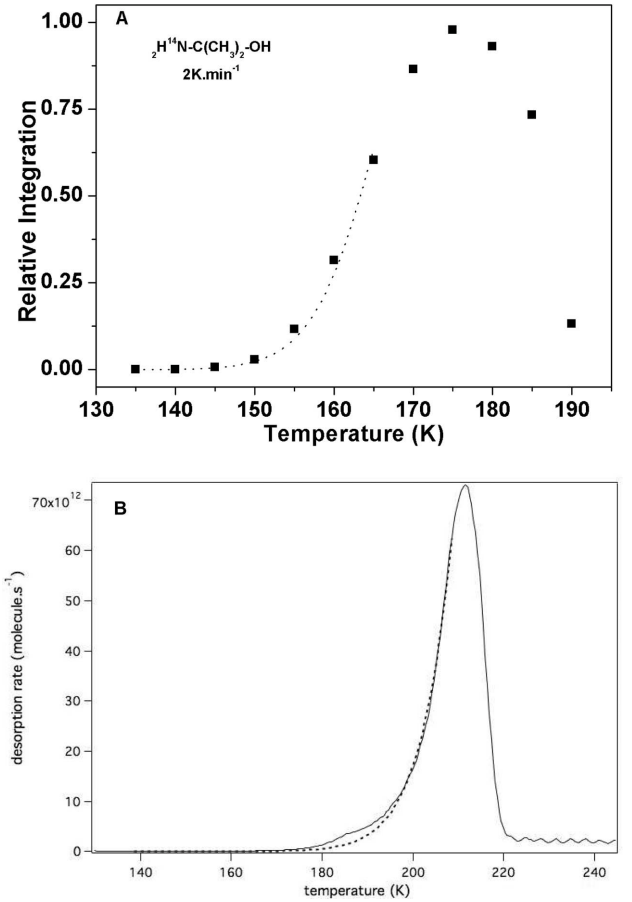


Figure 4. Monitoring of the formation of ${}^2\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-OH}$ by its infrared band integration at 910 cm^{-1} as a function of temperature for the ice used in Fig. 2A/2B ${}^{14}\text{NH}_3$ (A) and TPD of ${}^2\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-OH}$ obtained by monitoring its most intense fragments m/z 43 from the ${}^{14}\text{N}$ residue displayed in Fig. 2C (B).

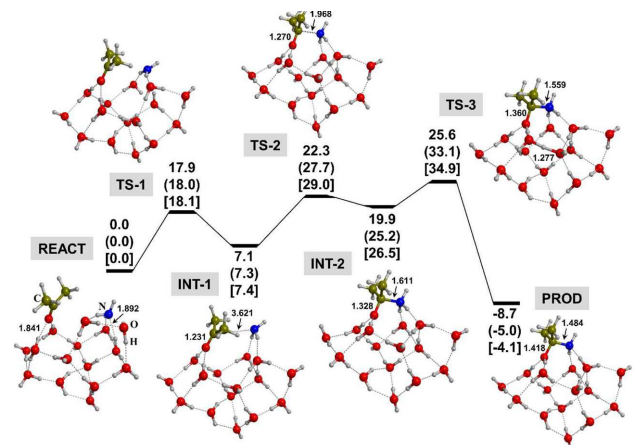


Figure 5. B3LYP-D3/6-311++G(d,p) relative free-energy profile (in kJ mol^{-1} , with respect to REACT) for the formation of 2-aminopropan-2-ol calculated at 20 (bare values), 155 (values in parenthesis) and 175 K (values in brackets). Relevant bond distances (in Å) are also included.

is modelled by a molecular cluster made up by 15 water molecules, one acetone and one NH_3 molecule (see Fig. 5). In the reactant state, acetone and NH_3 are hydrogen-bonded by the water ice cluster (see REACT Fig. 5). The reaction mechanism has been computed to take

place in three steps: (i) NH_3 inversion (TS-1) to reorient NH_3 for a proper reaction with acetone (see INT-1); (ii) nucleophilic attack of the N atom of NH_3 towards the central C atom of acetone (TS-2), which forms the zwitterionic $^+\text{NH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O}^-$ intermediate (see INT-2); and (iii) proton transfer from the NH_3^+ moiety to the negatively charged O^- atom through a water-assisted mechanism (TS-3) to form the final 2-aminopropan-2-ol product (PROD). Fig. 5 presents the relative free energy values (with respect to REACT) calculated at 20, 155 and 175 K, which are the initial temperature, the temperature at which the reaction starts, and the temperature at which the reaction is completed, respectively. For all temperatures, the relative free energy of PROD is negative, which indicates the exoergonicity of the reaction at these temperatures. At 20 K, however, the computed energy barriers are high enough not to be overcome at this temperature since calculation of the rate constants using the Eyring equation gives orders of 10^{-36} , 10^{-47} and 10^{-56} s^{-1} for TS-1, TS-2 and TS-3, respectively (Table S1). In contrast, at 155 and 175 K, the energy barriers can be overcome since rate constants span the $10^1\text{--}10^7 \text{ s}^{-1}$ range. Furthermore, these calculations allow us to distinguish some of the roles played by water in this reaction. First, water stabilizes the zwitterionic $^+\text{NH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O}^-$ intermediate, which is not stable in absence of water. Secondly, water acts as a proton transfer helper in the third step and such assistance lowers the energy barrier for the very same process in the absence of water. As mentioned previously, water has a third role by trapping the reactants. This effect, however, cannot be handled by this quantum chemical calculations but this effect is discussed in more detail in Section 4.

3.4 $^2\text{HN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ formation in diluted conditions

To investigate the reactivity between NH_3 and acetone in more realistic astrophysical conditions, these two components were mixed with an excess of water at 20 K (acetone: NH_3 : H_2O in a 0.1:1:10 ratio; Fig. 5A), and then warmed at 4 K min^{-1} . In diluted conditions, identification of 2-aminopropan-2-ol is complicated due to the overlap of infrared bands of reactants and new compounds with those of water, and because the water desorption at 180 K also causes the desorption of the reactants and products. Despite this, the infrared monitoring of the ice warming shows the appearance of new infrared bands at 1156 cm^{-1} and 1389 cm^{-1} that could correspond to the 2-aminopropan-2-ol (Fig. 6A; 175 K). However, since the 2-aminopropan-2-ol is formed at low yields, no product remains after water desorption, which complicates its formal attribution.

To strengthen the 2-aminopropan-2-ol identification, molecules desorbing during the warming of an ice containing either $^{14}\text{NH}_3$ or $^{15}\text{NH}_3$ (Figs 6B and C, respectively) are monitored with a mass spectrometer. We focus on the most characteristic ions, which concern the loss of a methyl group from $^2\text{HN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ giving m/z 60 with $^{14}\text{NH}_3$ or m/z 61 with $^{15}\text{NH}_3$ (Figs 3A or B). Whereas in a water default some 2-aminopropan-2-ol desorbs around 211 K (Fig. 4B), in a water excess it desorbs at the same temperature as the water desorption ($\sim 180 \text{ K}$). In the $^{14}\text{NH}_3$ sample, ion m/z 60 presents the highest intensity with a maximum of desorption at 185 K, whereas the ion m/z 61 presents only a subtle peak. With the $^{15}\text{NH}_3$ isotopologue, the ion m/z 61 becomes most abundant and presents a desorption peak with a maximum intensity also at 185 K. The ion m/z 60 displays a maximum at a lower temperature ($\sim 180 \text{ K}$) than for the ion m/z 60 with $^{14}\text{NH}_3$. As observed in Figs 3(A) and (B), this one mass shift reflects both isotopologues of 2-aminopropan-2-ol, confirming the formation of this compound in diluted conditions.

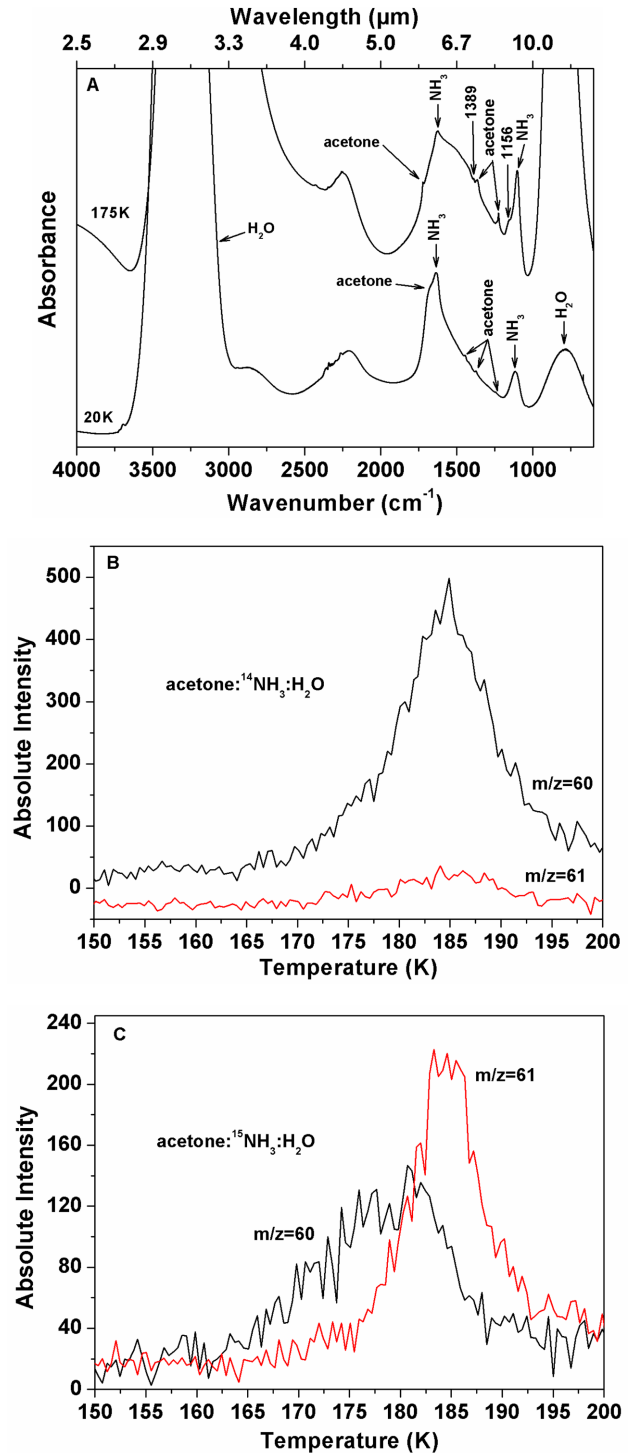


Figure 6. Infrared spectra of an acetone: $^{14}\text{NH}_3$: H_2O 0.1:1:10 ice at 20 K and at 175 K (A). TPD are also displayed for ions 60 and 61 obtained during the warming of same ice mixtures than (A) with a temperature ramp of 4 K min^{-1} and containing either $^{14}\text{NH}_3$ (B) or $^{15}\text{NH}_3$ (C) in the initial ice. Ions with m/z 60 and 61 correspond to M-CH_3 ($\text{M} = ^2\text{HN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$) for $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$, respectively.

4 WATER CHEMISTRY IN ASTROPHYSICAL ICES

We know from meteoritic analyses that an important molecular diversity can be formed in astrophysical environments (Schmittkopplin et al. 2010; Caselli & Ceccarelli 2012). Laboratory experiments provide unique information on the reactivity that drives this chemical diversity^{15–18} (Allamandola et al. 1999; Brucato et al. 2010; Danger et al. 2013; Geppert et al. 2013). UV photons and cosmic rays play an important role in this evolution of the molecular complexity since they allow the activation of chemical processes at very low temperatures. However, these processes alone cannot explain the molecular diversity observed in meteorites. Thermal activation (Vinogradoff et al. 2013) must also be accounted for since it covers reactions with higher energy barriers (Theule et al. 2013). Thermally promoted reactions are of particular importance in interstellar and cometary icy grains evolving around a proto-star or a star, respectively.

The surface of such grains provides a molecular concentration that allows an increase of the chemical activity compared to what happens in the gas phase. The most abundant molecule detected on these icy grains is water (Dartois 2005), which has an important impact on reactivity. For instance, UV irradiation leads to the formation of $\text{HO}^\bullet$ and $\text{H}^\bullet$ radicals, which in turn participate in the formation of other molecules detected in these grains, including formic acid (HCOOH) from the irradiation of CO and H_2O ices (Bennett et al. 2011).

Furthermore, the morphology of water also has an important effect on reactivity since the effectiveness of the molecular diffusion inside the water bulk depends on its structure (Smith et al. 2012), i.e. crystalline/amorphous, compact/porous, etc. (Noble et al. 2012). Molecular diffusion is crucial for solid-state chemistry since molecules must encounter each other for reactions to occur. Diffusion usually decreases the global kinetics of the reaction (Mispelaer et al. 2013). The way water structure affects this molecular diffusion is poorly understood, although recent results seem to indicate that the molecular diffusion follows the restructuring of water ice from an amorphous form at low temperatures to a crystalline form at higher temperatures. Thus, water is often presented as a species that reduces reactivity inside icy bulks. However, laboratory experiments are counterintuitive.

Even if water does indeed harbour a negative impact on reaction kinetics, it nevertheless has interesting impacts on chemical reactivity via numerous pathways. This is particularly the case when ice is warmed. For instance, when an ice is formed in laboratory at 20 K and subsequently warmed, the molecular diffusion during warming obviously increases to reach its maximum when the water crystallizes (at about 140–150 K in laboratory conditions), consequently increasing the reactivity. Furthermore, this warming allows passing through energetic barriers that cannot be overcome at lower temperatures, even on long time scales. This is the case for the reaction between water and isocyanic acid to form the cyanate ion ($\text{H}_3\text{O}^{+}\text{OCN}^-$), which has an activation energy of 26 kJ mol^{-1} (Theule et al. 2011b). In other cases, the warming is accompanied by a catalytic effect of water. An example of this is the isomerization of the cyanamide 2HN-CN into carbodiimide $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ in the presence of water (Duvernay et al. 2004). This reaction is catalyzed by water because of its capability to help proton transfer processes through a proton relay mechanism. An example of this is the isomerization of the cyanamide $\text{NH}_2\text{-CN}$ into carbodiimide $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ in the presence of water (Duvernay et al. 2004). This reaction is catalyzed by water due to the solvent's abil-

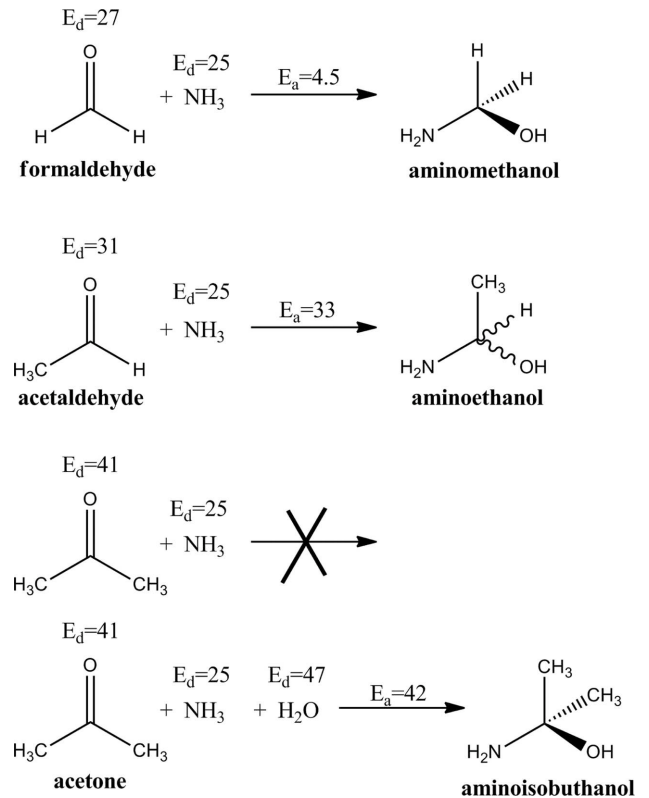


Figure 7. Reactivity of aldehyde (formaldehyde or acetaldehyde) or ketone (acetone) in the presence of ammonia NH_3 in astrophysical conditions, meaning low temperature (20 K to 200 K) and low pressure (10^{-9} mbar). Desorption energies (E_d) are displayed in kJ mol^{-1} as well as activation energies (E_a) at which reactions occur.

ity to aid proton transfer through a proton relay mechanism. The simultaneous effects of ice warming and water catalytic activity can also participate in the formation of complex molecules. This is the case for ices containing hydrogen cyanide (HCN) and formaldehyde (CH_2O). When these ices are formed at 20 K and subsequently warmed no reaction occurs under water-free conditions. However, when the same procedure is performed in water-dominated ices, hydroxyacetonitrile ($\text{HO-CH}_2\text{-CN}$) is obtained (Danger et al. 2014). Furthermore, water can directly be added to another molecule, like the formation of methyleneglycol ($\text{HO-CH}_2\text{-OH}$) from an ice containing water and CH_2O catalyzed by ammonia NH_3 (40 kJ mol^{-1}) (Duvernay et al. 2014).

Another role of water is its capacity to trap various molecules when an icy mantle forms around the grain core in cold areas of interstellar or protoplanetary regions (Ciesla 2014). This trapping inhibits the sublimation of corresponding molecules causing a majority of these molecules to be released in the gas phase when the water itself sublimates. In addition, our work demonstrates that this trapping also has a direct impact on the chemical reactivity inside the bulk. Because molecules can remain in the water mantle at higher temperatures, they can reach a sufficient amount of energy that allows a reactivity that cannot occur without the water matrix. We show that, in the absence of water, acetone and NH_3 do not react and instead desorb from the sample holder with desorption energies of 40.0 kJ mol^{-1} and of 26.0 kJ mol^{-1} , respectively. This result is different than that observed for the reaction of CH_2O or CH_3CHO with NH_3 . Without water, ammonia reacts with these aldehydes leading to the formation of corresponding aminoalcohols (Fig. 7).

Table 3. Parameters for thermal formation (E_a) and desorption rates (E_d) used for the non-trapping modelling. For the trapping modelling, all desorption rates are replaced by the desorption rate of water, which is $(\nu_0, E_a) = 1 \times 10^{+11} \text{ s}^{-1}, 47 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Compounds	Thermal formation rate		Desorption rate		References
	$\nu_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\nu_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_d \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	
${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$	5×10^{-2}	4.5	$1 \times 10^{+13}$	58	(Bossa et al. 2009)
${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	$7 \times 10^{+10}$	33	$1 \times 10^{+13}$	48	(Duvernay et al. 2010)
${}_2\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$1 \times 10^{+10}$	42	$1 \times 10^{+13}$	61	This work
NH_3	–	–	$5 \times 10^{+13}$	25	(Noble et al. 2013)
CH_2O	–	–	$1 \times 10^{+13}$	27	(Noble et al. 2012)
CH_3CHO	–	–	$1 \times 10^{+13}$	31	(Duvernay et al. 2010)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	–	–	$1 \times 10^{+13}$	41	This work
H_2O	–	–	$1 \times 10^{+11}$	47	(Fraser et al. 2001)

Nevertheless, the more $-\text{CH}_3$ -rich an aldehyde is, the higher the energy barrier is of the reaction with NH_3 . For example, a reaction between ammonia and CH_2O has an activation energy of 4.5 kJ mol^{-1} , which is much lower than 33.0 kJ mol^{-1} , the E_a of the reaction between ammonia and CH_3CHO . Due to the lack of reactivity of NH_3 with $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (because of its two methyl groups), we assume that the activation energy of this reaction is higher than the desorption energy of $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, and is also higher than the E_a of the reaction between CH_3CHO and NH_3 . Therefore, the only way NH_3 and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ can react is to keep them at higher temperatures. Water can perform this task.

In order to better understand the role played by water trapping in this reaction, we modelled the reactivity between ammonia and formaldehyde, acetaldehyde and acetone with or without trapping in a water matrix (for further details on the modelling, see Section 2.3). This modelling only focuses on thermal reactivity and thermal desorption. The data used are displayed in Table 3. Two different cases are modelled. The first one concerns the trapping of reactants (NH_3 , CH_2O , CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) and products (${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$, ${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ and ${}_2\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) in the water matrix up to water desorption (180 K) (Fig. 8A). In this case, all desorption rates are fixed for reactants and products as the one of water ($\nu_0, E_a = 1 \times 10^{+11} \text{ s}^{-1}, 47 \text{ kJ mol}^{-1}$). This means that all reactants and products remain in the water matrix until the water desorbs. Here, we approximate that all molecules desorb at the same time, which is not the case as some reactants can partially desorb prior to water (Noble et al. 2012). In the second case where the trapping effect is not taken into account (Fig. 9), individual desorption rates for each molecule are noted in Table 3. In both cases, the grain temperature is fixed at 90 K and the ice contains $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHO}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in a $100:5:1:0.1:0.1$ ratio. The model is run over 10^8 years.

When the reactants are trapped in the water matrix, formation of ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$, ${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ and ${}_2\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ is observed (Fig. 8A). ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ is the first compound formed due to its lower activation energy. Its formation is fast since it begins at 10^{-6} years and is complete at around 10^{-3} years. Its abundance is in a $1:100$ ratio with water, which means that all CH_2O reacts during this formation. (Fig. 8A). This is confirmed by monitoring reactants in solid and gas phases (Figs 8B and C).

The amount of NH_3 and CH_2O decreases at the same rate until NH_3 reaches a plateau at 4 per cent of total water and CH_2O is completely consumed. Therefore, all CH_2O reacts with NH_3 to produce ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ in a $1:100$ ratio with water. The second product formed is ${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Its formation begins at 10^{-1} years and reaches

a plateau at around 50 years. Here again the reaction is total since ${}_2\text{HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ is formed in a $0.1:100$ ratio with water, which is equivalent to the initial abundance of CH_3CHO in the ice. The last compound formed is the one with the highest activation energy, which is ${}_2\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Its formation begins at 10^5 years. Compared to other products, the reaction is not complete because its formation begins when water desorbs, as is observed by the desorption of NH_3 and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (Fig. 8C). All products desorb with water. These results exemplify the influence of reactants on thermal reactivity and particularly show that the formation of ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ can be expected in the presence of water in a short amount of time at 90 K , while the formation of ${}_2\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ is unlikely at this temperature.

The second modelling does not consider water matrix trapping (Fig. 9A). In this case, only ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ is formed. Furthermore, the reaction is not complete since the final relative abundance of ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ relative to water is only of 0.001 per cent, while the initial relative abundance of CH_2O to water is 1 per cent. This is explained by the rapid desorption of reactants at this temperature, as observed in Fig. 9(B). NH_3 quickly desorbs from the grains, disappearing completely around 10^{-6} years. ${}_2\text{HNCH}_2\text{OH}$ starts forming at this time, but only in trace amounts (Fig. 9A) because NH_3 has some time to react with CH_2O before it totally desorbs. Therefore, disappearance of CH_2O as observed in Fig. 9(B) is correlated to its consumption by both reaction and desorption. For all other reactants, only desorption accounts for their disappearance.

This modelling shows the trapping effect on water ice for thermal reactivity. In the absence of water, reactants desorb before they can react. In the presence of water, reactants can remain on grains until reaching a sufficient energy allowing their reactivity. The trapping has thus an important impact on the reactivity that can occur in interstellar or cometary ices. Finally, it is worth highlighting that water plays a simultaneous two-folded role in this reaction. It can act as a catalyst of the reaction by stabilizing the zwitterionic intermediate and by reducing the energy barrier associated with the proton transfer processes occurring in the reaction, as quantum chemical results indicated. It also traps reactants. Trapping delays the desorption of reactants, allowing them to collect thermal energy and hence overcome the high activation energy required for the reaction. Remarkably, these two roles seem to work in a cooperative fashion; that is, the absence of a proton relay mechanism does not reduce the energy barrier. The temperature to achieve reaction can then be higher than the E_d of reactants. By contrast, the absence of water trapping does not allow the reactants to delay their desorptions and accumulate sufficient thermal energy.

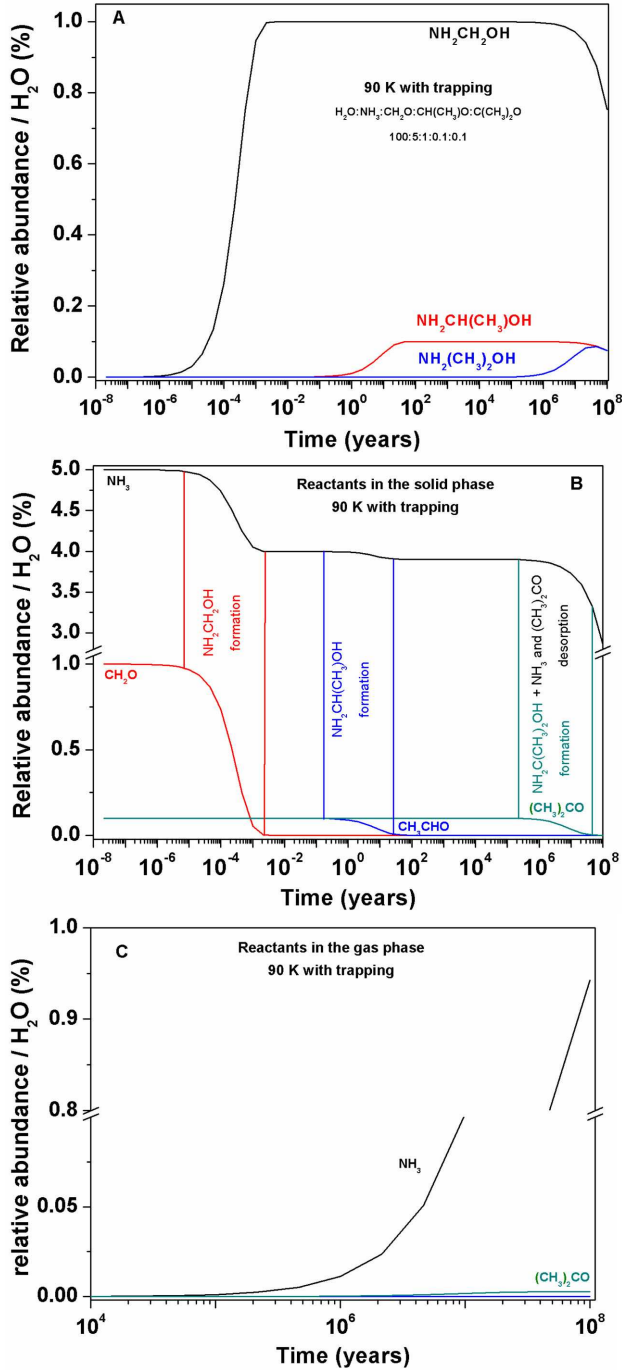


Figure 8. Modelling of the evolution of the amount of $\text{2HNCH}_2\text{OH}$, $\text{2HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ and $\text{2HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ as a function of time formed from an ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHOH}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in a 100:5:1:0.1:0.1 ratio at 90 K. This model considers the trapping of compounds in water ice (A). The evolution of corresponding reactants is displayed in the solid phase (B) and the gas phase (C). In order to simulate the trapping condition, all desorption rates are fixed to the desorption rate of water (see Table 3).

5 CONCLUSIONS

In this work we experimentally show that the reaction between acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) and ammonia (NH_3) leads to the formation of 2-aminopropan-2-ol ($\text{2HN-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$), with an activation energy of 42 kJ mol⁻¹. This reaction is similar to those of aldehydes with

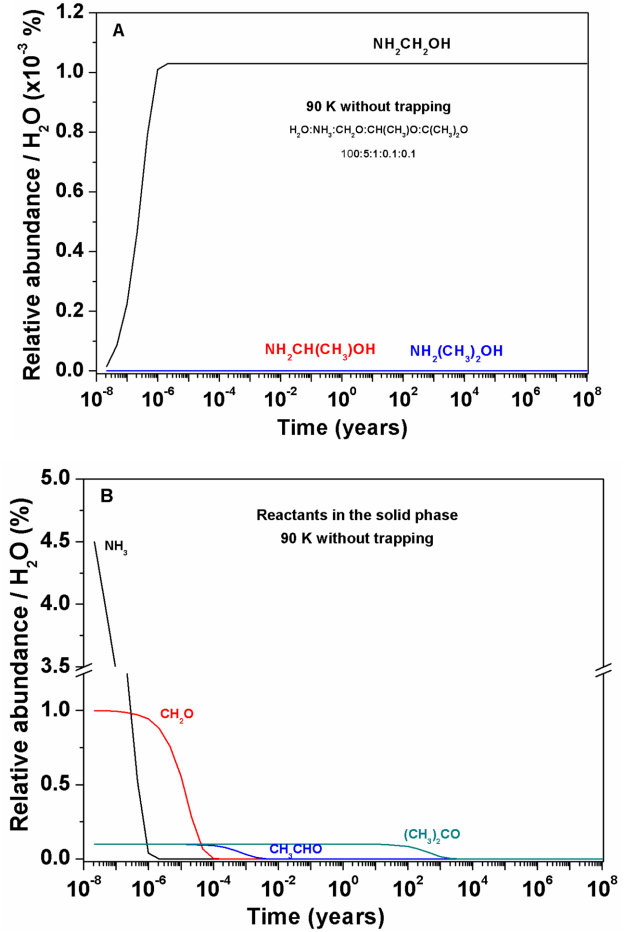


Figure 9. Modelling of the evolution of the amount of $\text{2HNCH}_2\text{OH}$, $\text{2HNCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ and $\text{2HNC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ as a function of time formed from an ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHOH}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in a 100:5:1:0.1:0.1 ratio at 90 K and without considering trapping compounds in water ice (A). The evolution of the corresponding reactants is also displayed in the solid phase (B). To simulate non-trapping conditions, individual desorption rates are used (see Table 3).

ammonia, which produce aminoalcohols. However, due to its high activation energy, such a reaction is not possible without the simultaneous catalytic and trapping effect of the water ice mantle – catalytic because water helps the proton transfer steps involved in the reaction by reducing energy barriers, and trapping because the bulk of the water ice mantle prevents some of the volatile reactants from desorbing. The trapped reactants are then promoted to a temperature high enough to enable their reaction. This shows the beneficial effect of water on the formation of complex molecules, which contrasts with the usual limiting factor of water from a diffusion-limited reactivity viewpoint. This work highlights the need to consider interstellar ice as a three-dimensional body. The quantification of both kinetics and yield of such high activation energy reactions requires the consideration of the thickness of the interstellar ice mantle.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the French national programs ‘Physique Chimie du Milieu Interstellaire’ (P.C.M.I, INSU), ‘Programme National de Planétologie’ (P.N.P, INSU), ‘Environnements Planétaires et Origines de la Vie’ (E.P.O.V,

CNRS) and the ‘Centre National d’Etudes Spatiales’ (C.N.E.S) from its exobiology program. This work was further supported by the ANR project VAHIA (Grant ANR-12-JS08-0001-01) of the French Agence Nationale de la Recherche. A special thanks to Rachel Harris for thoughtful comments on the manuscript.

REFERENCES

- Allamandola L. J., Bernstein M. P., Sandford S. A., Walker R. L., 1999, *Space Sci. Rev.*, 90, 219
- Becke A. D., 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372
- Bennett C. J., Hama T., Kim Y. S., Kawasaki M., Kaiser R. I., 2011, *ApJ*, 727, 27
- Bossa J. B., Theule P., Duvernay F., Chiavassa T., 2009, *ApJ*, 707, 1524
- Brucato J. R., Nuth J. A., III, 2010, In *Protoplanetary Dust: Astrophysical and Cosmochemical Perspectives*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, p. 128
- Caselli P., Ceccarelli C., 2012, *AA&R*, 20, 56
- Ciesla F. J., 2014, *ApJ*, 784, L1
- Collings M. P., Anderson M. A., Chen R., Dever J. W., Viti S., Williams D. A., McCoustra M. R. S., 2004, *MNRAS*, 354, 1133
- Congiu E., Chaabouni H., Laffon C., Parent P., Baouche S., Dulieu F., 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 054713
- Danger G. et al., 2013, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 118, 184
- Danger G. et al., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 3360
- Dartois E., 2005, *Space Sci. Rev.*, 119, 293
- Dulieu F., Amiaud L., Fillion J., 2009, *A&A*, 512, A30
- Duvernay F., Chiavassa T., Borget F., Aycard J. P., 2004, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 7772
- Duvernay F., Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P.P., 2005, *J. Chem. Phys. A.*, 109, 603
- Duvernay F., Dufauget V., Danger G., Theulé P., Borget F., Chiavassa T., 2010, *A&A*, 523, A79
- Duvernay F., Rimola A., Danger G., Theule P., Chiavassa T., 2014, *ApJ*, in Press
- Fraser H. J., Collings M. P., McCoustra M. R. S., Williams D. A., 2001, *MNRAS*, 327, 1165
- Frisch M. J. et al., 2013, *GUASSIAN 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT
- Geppert W. D., Larsson M., 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8872
- Grimme S., 2010, *J. Chem. Phys.*, 132, 154104
- Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, *ARA&A*, 47, 427
- Ioppolo S., van Boheemen Y., Cuppen H. M., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2011, *MNRAS*, 413, 2281
- Lee C., Yang W., Parr R. G., 1988, *Phys. Rev. B.*, 37, 785
- May R. A., Smith R. S., Kay B. D., 2013, *J. Phys. Chem.*, 138, 104501
- McQuarrie D., 1986, *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York
- Mispelaer F. et al., 2013, *A&A*, 555, A13
- Noble J. A., Theule P., Mispelaer F., Duvernay F., Danger G., Congiu E., Dulieu F., Chiavassa T., 2012, *A&A*, 543, A5
- Noble J. a., Theulé P., Borget F., Danger G., Chomat M., Duvernay F., Mispelaer F., Chiavassa T., 2013, *MNRAS*, 428, 3262
- Oba Y., Watanabe N., Kouchi A., Hama T., Pirronello V., 2010, *ApJ*, 722, 1598
- Schmitt-kopplin P. et al., 2010, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107, 2763
- Scott A. P., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 16502
- Smith R., Petrik N., Kimmel G. A., Kay B. D., 2012, *Acc. Chem. Res.*, 45, 33
- Theule P., Borget F., Mispelaer F., Danger G., Duvernay F., Guillemin J. C., Chiavassa T., 2011a, *A&A*, 534, A64
- Theule P., Duvernay F., Ilmane A., Hasegawa T., Morata O., Coussan S., Danger G., Chiavassa T., 2011b, *A&A*, 530, A96
- Theule P., Duvernay F., Danger G., Borget F., Bossa J. B., Vinogradoff V., Mispelaer F., Chiavassa T., 2013, *Adv. Space Res.*, 52, 1567
- Ulbricht H., Zacharia R., Cindir N., Hertel T., 2006, *Carbon* N. Y., 44, 2931
- Vinogradoff V., Fray N., Duvernay F., Briani G., Danger G., Cottin H., Theulé P., Chiavassa T., 2013, *A&A*, 551, A128
- Viti S., Collings M. P., Dever J. W., McCoustra M. R. S., Williams D. A., 2004, *MNRAS*, 354, 1141
- Watanabe N., Kouchi A., 2002, *ApJ*, 571, L173

SUPPORTING INFORMATION

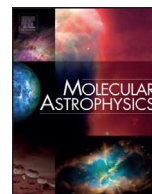
Additional Supporting Information may be found in the online version of this article:

Trapping in water – an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices: the case of acetone $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ and ammonia NH_3 (<http://mnras.oxfordjournals.org/lookup/suppl/doi:10.1093/mnras/stu1353/-DC1>).

Please note: Oxford University Press is not responsible for the content or functionality of any supporting materials supplied by the authors. Any queries (other than missing material) should be directed to the corresponding author for the article.

This paper has been typeset from a Microsoft Word file prepared by the author.

Article 3 – Thermal formation of hydroxynitriles, precursors of hydroxyacids in astrophysical ice analogs: Acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) and hydrogen cyanide (HCN) reactivity



Thermal formation of hydroxynitriles, precursors of hydroxyacids in astrophysical ice analogs: Acetone ((CH₃)₂C=O) and hydrogen cyanide (HCN) reactivity

Aurélien Fresneau^a, Grégoire Danger^{a,*}, Albert Rimola^b, Fabrice Duvernay^a, Patrice Theulé^a, Thierry Chiavassa^a

^a Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, F-13397 Marseille, France

^b Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2015

Revised 26 October 2015

Accepted 26 October 2015

Available online 19 November 2015

ABSTRACT

Reactivity in astrophysical environments is still poorly understood. In this contribution, we investigate the thermal reactivity of interstellar ice analogs containing acetone ((CH₃)₂CO), ammonia (NH₃), hydrogen cyanide (HCN) and water (H₂O) by means of infrared spectroscopy and mass spectrometry techniques, complemented by quantum chemical calculations. We show that no reaction occurs in H₂O:HCN:(CH₃)₂CO ices. Nevertheless, HCN does indeed react with acetone once activated by NH₃ into CN[−] to form 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile (HO-C(CH₃)₂-CN), with a calculated activation energy associated with the rate determining step of about 51 kJ mol^{−1}. This reaction inhibits the formation of 2-aminopropan-2-ol (HO-C(CH₃)₂-NH₂) from acetone and NH₃, even in the presence of water, which is the first step of the Strecker synthesis to form 2-aminoisobutyric acid (NH₂C(CH₃)₂COOH). However, HO-C(CH₃)₂-CN formation could be part of an alternative chemical pathway leading to 2-hydroxy-2-methyl-propanoic acid (HOC(CH₃)₂COOH), which could explain the presence of hydroxy acids in some meteorites.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Getting a better understanding of the universality of the formation of complex organic molecules present in the interstellar medium (ISM) and in small bodies such as comets and asteroids is the preliminary step toward prebiotic chemistry on Earth, as those organic molecules coming from exogenous sources may have played a major role in the emergence of life on Earth (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Many interstellar molecules are thought to be formed in the gas phase (Herbst and van Dishoeck, 2009), but it is undeniable that solid-phase chemistry on the surface of interstellar grains has a role to play in the synthesis of several complex organic molecules. For instance, when a dense molecular cloud collapses to form a protostar, interstellar grains receive energy – heat and irradiation – and are chemically processed. Those processed grains agglomerate in later stages of the protostellar disk to form planetesimals, comets and asteroids. Thus, complex organic molecules detected in these interplanetary bodies may find their origins in interstellar grains.

Among the most interesting organic molecules, amino acids are of paramount relevance from an astrobiochemistry standpoint because they are the building blocks of proteins on Earth. Amino acids have been found in carbonaceous chondrites (Kvenvolden et al., 1970; Cronin and Moore, 1971; Engel and Macko, 1997; Martins et al., 2007; Glavin et al., 2010; Burton et al., 2014), and glycine, the simplest amino acid, has also been detected in the comet 81P/Wild 2 after analyzing samples from the Stardust mission (Elsila et al., 2009).

Several chemical pathways have been proposed to explain the origin of these amino acids. Some require UV irradiation, such as the formation of glycine from methylamine and CO₂ (Bossa, Duvernay, et al., 2009), while others are only based on thermal processes. The most relevant one is the Strecker synthesis (Strecker, 1854). It envisages the reaction between an aldehyde or a ketone (R₁R₂C=O) with ammonia (NH₃) and hydrogen cyanide (HCN) to form first an aminonitrile (H₂N-CR₁R₂-CN), which can subsequently be hydrated to form an amino acid. The Strecker synthesis is believed to be the main reaction pathway that leads to amino acids in some meteorites (Peltzer and Bada, 1978) because their parent bodies have gone through aqueous alteration of their composition (Rubin et al., 2007; Le Guillou et al., 2014). Several laboratory experiments have been conducted to understand if this reaction can also occur in the bulk of icy mantles of interstellar or cometary grains. Different steps of the Strecker reaction

* Corresponding author. Tel. +33491288285.

E-mail addresses: gregoire.danger@univ-amu.fr (G. Danger), albert.rimola@uab.cat (A. Rimola).

have been considered separately and validated with the help of interstellar ice analogs in the case of formaldehyde (CH_2O) (Bosscha, Theulé, et al., 2009; Danger et al., 2011; Vinogradoff, Rimola, et al., 2012), acetaldehyde (CH_3CHO) (Duvernay et al., 2010; Vinogradoff, Duvernay, et al., 2012), and acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (Fresneau et al., 2014). Quantum chemical calculations also addressed the formation of glycine through the Strecker synthesis (Rimola et al., 2010), as well as other radical-based paths (Rimola et al., 2012).

In the first step of the Strecker synthesis, NH_3 reacts with an aldehyde or a ketone to form the corresponding aminoalcohol ($\text{H}_2\text{N}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{OH}$). It was shown that in the case of acetone this first step only occurs in the presence of water, that traps NH_3 and acetone in the solid phase above their desorption temperature, allowing them to react to form 2-aminopropan-2-ol (Fresneau et al., 2014). For formaldehyde and acetaldehyde, the reaction with NH_3 occurs with or without water in the ice. However, if HCN is added to the initial mixture, a competition appears between the formation of the aminoalcohol and the hydroxynitrile ($\text{H}_2\text{N}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CN}$), which takes place by a nucleophilic attack of CN^- to the aldehyde (Danger et al., 2012; Fresneau et al., 2015).

In this work, by using infrared spectroscopy coupled with mass spectrometry, and complemented by quantum chemical calculations, we study if the same kind of competition to form either 2-aminopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) or 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$, also known as acetone cyanohydrin) also occurs within acetone ices containing NH_3 , HCN, and/or H_2O . We also discuss the implications of these results for the Strecker synthesis in the solid phase in the case of acetone.

2. Methods

2.1. Experimental set-up and reactant syntheses

Potassium cyanide (KCN), acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) ($\geq 99.9\%$) and 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$) were purchased from Sigma Aldrich, stearic acid from Fluka analytical, and ammonia (NH_3) (99.9%) from Air Liquide. Water (H_2O) was distilled in the laboratory. The hydrogen cyanide (HCN) gas used in all experiments was synthesized by heating a stoichiometric mixture of KCN and stearic acid in a Pyrex line at 10^{-3} mbar following the protocol described by Gerakines et al. (2004).

The high vacuum chamber used for the experiments presents a pressure of 5×10^{-9} mbar at 295 K and 1×10^{-9} mbar at 20 K. The gaseous mixtures prepared in a gas line were deposited at a rate of $1 \mu\text{mol min}^{-1}$ on a copper surface cooled down to 20 K with a model 21 CTI cold head. We checked that copper does not react with any of the compounds used in this study. The following equation described in Mispelaer et al. (2013) was used to estimate the thickness of the ices, based on the IR spectra:

$$d_{[\text{an}]} \frac{N \times 18}{\rho \times N_A} \times \frac{\cos \alpha}{2}$$

where N is the measured column density (molecules cm^{-2}), N_A is the Avogadro number, 18 g mol^{-1} is the molar mass of H_2O , $\rho = 0.94 \text{ g cm}^{-2}$ is the density of the amorphous ice (Mispelaer et al., 2013) and α is the angle between the IR beam and the surface normal ($\alpha = 0$ in our case). For this calculation, we made the approximation that the ice only contains H_2O – the most abundant species in the ice. This leads to an underestimation of the thickness. In light of these considerations, the thickness of the ices formed varies between 0.2 and 0.6 μm . The ices were then warmed at a rate of 4 K min^{-1} using a resistive heater along with a Lakeshore model 331 temperature controller. The infrared (IR) spectra of the sample were recorded in reflection absorption mode between 4000 and 600 cm^{-1} using a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer with a MCT detector. Each spectrum was averaged over 100 scans with a 1 cm^{-1} resolution. Mass

spectra were monitored using a RGA quadrupole mass spectrometer (MKS Microvision-IP plus) as the products desorbed during the controlled warming. The ionization source was a 70 eV impact electronic source and the mass spectra were recorded between 1 and 100 amu in a full scan.

The ratios between H_2O , NH_3 , HCN and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in the initial ices have been estimated by using characteristic infrared features of each compound. The following band strengths were used: for HCN $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ at 2083 cm^{-1} with $5.1 \times 10^{-18} \text{ cm molecule}^{-1}$ (Bernstein et al., 1997), for H_2O ν_{OH} at 3340 cm^{-1} with $2 \times 10^{-16} \text{ cm molecule}^{-1}$ (Gerakines et al., 1995), for $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ν_{CO} at 1704 cm^{-1} with $1 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$, and for NH_3 ω_{NH} at 1109 cm^{-1} $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ (Kerkhof et al., 1999). IR bands chosen for quantitative estimations of NH_3 , HCN and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ do not overlap with bands of other compounds, making calculations straightforward. However, the ν_{OH} stretching mode of H_2O at 3340 cm^{-1} overlaps with features of NH_3 and HCN. The amount of NH_3 and HCN is calculated first, and the corresponding areas are subtracted to the band at 3340 cm^{-1} to estimate the amount of H_2O . A former study (Bouilloud et al., 2015) estimated uncertainties of about 20% in the measurements of band strengths for CO_2 , CO , CH_4 and NH_3 icy films. It should also be kept in mind that all band strengths used to calculate ratios are that of pure ices. They do not take into account the variation induced by the mixture, possibly leading to more uncertainty.

2.2. Computational details

All calculations were performed using the GAUSSIAN09 package program (Frisch et al., 2013). The structure of each stationary point was fully optimized using the hybrid B3LYP-D3 method, which includes an empirical a posteriori correction term proposed by Grimme et al. (2010) to account for dispersion forces (missed in the pure B3LYP functional (Lee et al., 1988; Becke, 1993)) with the standard 6-31+G(d,p) basis set. All structures were characterized by the analytical calculation of the harmonic frequencies as minima (reactants, intermediates and products) and saddle points (transition states). For some difficult cases, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations at the same level of theory were carried out to ensure that a given transition structure connects the expected reactants and products. The free energies calculated at different temperatures were obtained by computing the thermochemical corrections to the energy values using the standard harmonic oscillator formulae (McQuarrie, 1986) computed at B3LYP/6-31+G(d,p).

The theoretical simulation of the infrared spectra of an amorphous ice of $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ was done in a two-step procedure. The first step was the execution of classical molecular dynamics (MD) simulations of a large cluster model of 36 molecules to obtain a preliminary amorphous structure of the ice. These MD simulations were carried out in a (N,V,T) ensemble at $T = 300 \text{ K}$ with the MMF94 classical force field as implemented in the ChemBio3D Ultra program. The resulting structure was used to obtain a smaller 3D periodic system consisting of 9 $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ molecules in a cubic unit system with an initial length of 10 Å. This periodic system was fully optimized (both internal atomic positions and lattice unit cell parameters) using the CRYSTAL09 code (Dovesi et al., 2009). The final optimized structure of this ice model is shown in Fig. 1. This ice was then used to simulate its infrared spectrum. The geometry optimization and the simulation of the infrared spectra was carried out using the B3LYP-D2* density functional with a double- ζ basis set, in which the original D2 Grimme dispersion term (Grimme, 2006) was modified for extended systems (D2*), to provide accurate results for the calculations of cohesive energies of molecular crystals (Civalleri et al., 2008). The vibrational frequencies of the simulated spectra have been scaled by a 0.9627 factor (Merrick et al., 2007).

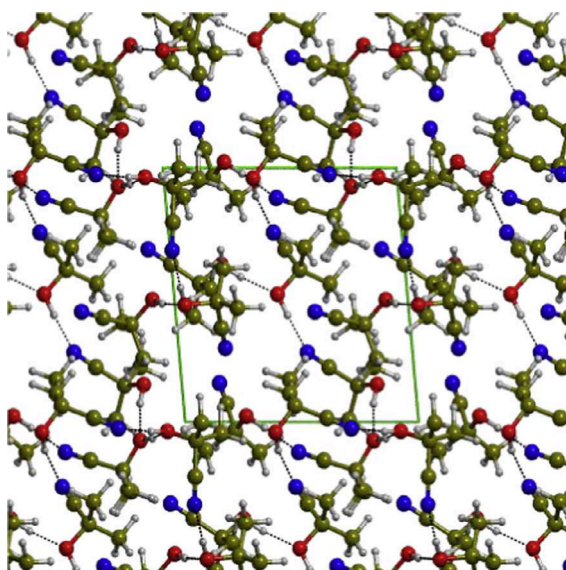


Fig. 1. B3LYP-D2*-optimized geometry of a periodic amorphous ice model of HO-C(CH₃)₂-CN consisting of 9 molecules per unit cell. The initial lattice parameters ($a = b = c = 10.0$ Å, and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) upon optimization are $a = 10.1899$, $b = 10.8787$ and $c = 10.5904$ Å, and $\alpha = 74.52$, $\beta = 88.53$ and $\gamma = 94.75^\circ$.

3. Results

3.1. NH₃:HCN:(CH₃)₂CO ice reactivity

As stated in the introduction, former studies have shown that aldehydes can react with NH₃ to form the corresponding aminoalcohol, regardless of the presence of H₂O or not. In contrast, the reactivity between ketones and NH₃ is not as straightforward since acetone ((CH₃)₂CO) and ammonia (NH₃) react together in the solid phase exclusively in the presence of H₂O (Fresneau et al., 2014), leading to the formation of 2-aminopropan-2-ol (H₂N-C(CH₃)₂-OH). Aldehydes and HCN alone do not react together. In a similar way, a HCN:(CH₃)₂CO ice shows no reactivity. However, in the presence of H₂O or NH₃, HCN and aldehydes form hydroxynitriles. When NH₃ is added to a HCN:aldehyde ice, there is a competition between the formation of the aminoalcohol and the hydroxynitrile. Here, the same chemical reactivity study is performed with acetone.

Mixtures of NH₃:HCN:(CH₃)₂CO containing either HC¹⁴N or HC¹⁵N were deposited in a 1:0.9:0.6 ratio at 20 K. Their IR spectra are shown in Fig. 2A. Apart from the 31 cm⁻¹ shift of the $\nu_{C\equiv N}$ from 2083 cm⁻¹ for HC¹⁴N to 2052 cm⁻¹ for HC¹⁵N, both ices show similar features. All infrared bands attributed to the reactants are reported in Table 1. On top of the signatures of NH₃, HCN and (CH₃)₂CO, the band at 1480 cm⁻¹ attests the presence of ammonium ions (NH₄⁺) in the ice. This means that NH₃ and HCN react to form [NH₄⁺-CN] in the solid phase at 20 K or during the deposition. This has already been observed in previous studies (Danger et al., 2012; Noble et al., 2013; Fresneau et al., 2015). The presence of [NH₄⁺-CN] indicates that both HCN and CN⁻ contribute to the band at 2083 cm⁻¹ (2053 cm⁻¹ for HC¹⁵N), making quantitative estimations less reliable. Upon heating the ice at 4 K min⁻¹, IR bands of reactants decrease and eventually disappear, due to the desorption of the components. However, at 190 K a residue characterized by the IR spectrum displayed in Fig. 2B remains, showing that a solid phase reaction occurred during the ice warming. A $\nu_{C\equiv N}$ band shift from 2242 cm⁻¹ to 2211 cm⁻¹ for the ice containing HC¹⁵N proves that a product with a C≡N moiety was formed. The IR spectrum seems to correspond to hydroxynitrile derivatives (Danger et al., 2012, 2014; Fresneau et al., 2015). By comparing it to the spectrum of hydroxyacetone nitrile (HO-CH₂-CN) from Danger et al. (2012), characteristic vibration modes can be assigned

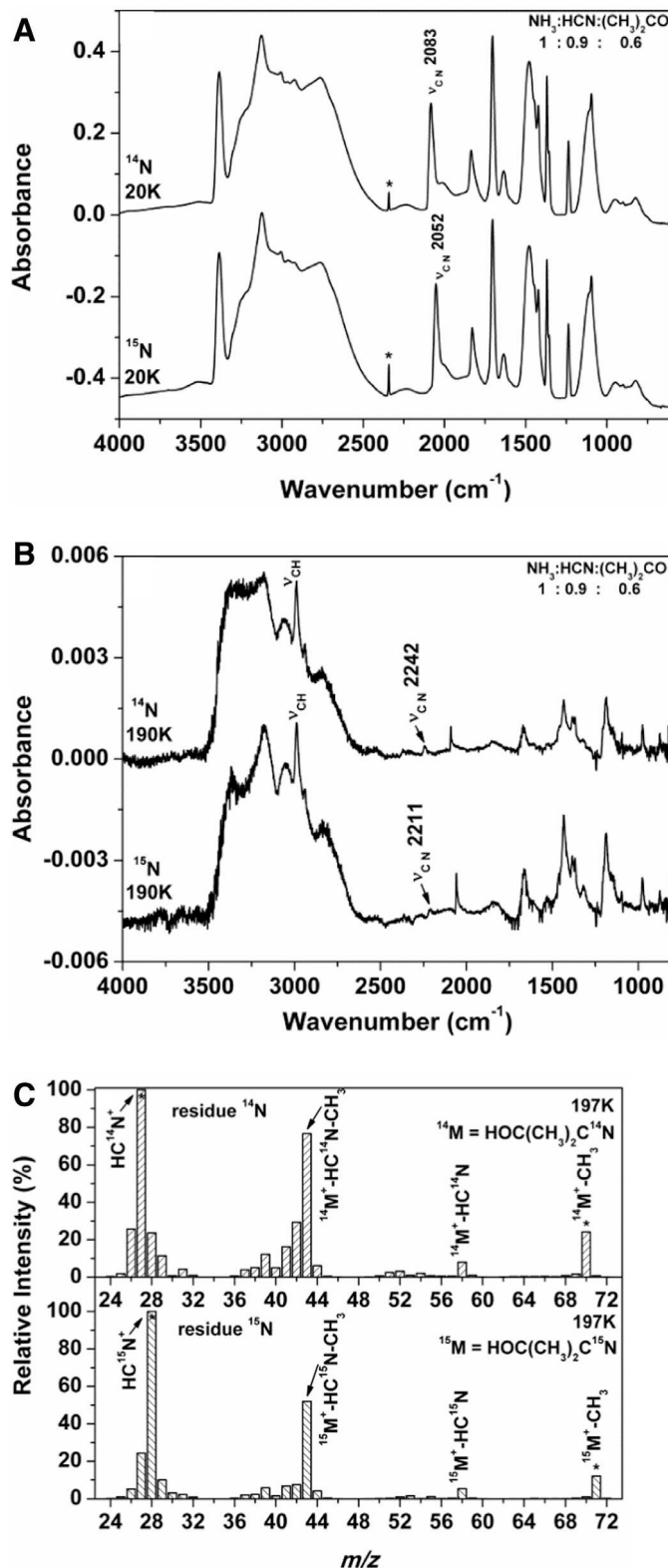


Fig. 2. (A) Infrared spectra of NH₃:HCN:(CH₃)₂CO 1:0.9:0.6 ices deposited at 20 K with HC¹⁴N (upper spectrum) or HC¹⁵N (bottom spectrum). The band marked with * corresponds to CO₂ contamination. (B) Infrared spectra of the residues of the same ices after being warmed at 4 K min⁻¹ to 190 K. Characteristic bands are displayed on each spectrum. (C) Mass spectra (electron impact ionization 70 eV) of the residues of the same ices at their maximum of desorption (197 K). Various fragments are identified, and the shifts due to ¹⁵N are noted with *.

Table 1

Infrared band positions and their attributions to the different reactants in $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.9:0.6 ices at 20 K.

Band positions (cm^{-1})					Attributions
Acetone	NH_3	HCN	CN^-	NH_4^+	
–	3386	–	–	–	ν_{NH}
–	–	3126	–	–	ν_{CH}
3006	–	–	–	–	ν_{CH} a.s.
2965	–	–	–	–	ν_{CH}
2922	–	–	–	–	ν_{CH} s.
–	–	2083/2052	2083/2052	–	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{14\text{N}}/\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{15\text{N}}$
1704	–	–	–	–	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
–	1635	1635	–	–	δ_{NH} and overtone of δ_{CH}
–	–	–	–	1480	δ_{NH}
1422	–	–	–	–	δ_{CH}
1369	–	–	–	–	δ_{CH}
1357	–	–	–	–	δ_{CH}
1237	–	–	–	–	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ a.s.
–	1109	–	–	–	ω_{NH}
1096	–	–	–	–	ρ_{CH}
900	–	–	–	–	ρ_{CH}
–	–	824	–	–	δ_{CH}

s: symmetric; a.s.: antisymmetric; i.p.: in plane. ν : stretching, δ : bending, ρ : rocking, ω : wagging

to some IR bands: ν_{CO} at 1188 cm^{-1} , δ_{OH} at 1667 cm^{-1} , ν_{CH} asymmetric (a.s.) at 2988 cm^{-1} and symmetric (s.) at 2940 cm^{-1} . All band attributions are summarized in Table 2.

These attributions point out the possible formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$), which would come from the reaction between acetone and CN^- . The residues are further analysed by monitoring their mass spectrum during their desorption at 197 K (Fig. 2C). The m/z 85 peak (corresponding to $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$) is not directly observed as the 70 eV impact electronic source of the mass spectrometer is exceedingly energetic and breaks $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ into smaller fragments. The m/z 70 fragment can be assigned to the loss of a methyl group. This fragment shifts to

m/z 71 in the experiment using ^{15}N , strengthening the hypothesis of the presence of $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$. Other fragments at m/z 58 and m/z 43 can respectively be attributed to the loss of HCN and the loss of $\text{HCN}+\text{CH}_3$. These fragments do not shift when ^{15}N is used, because the $\text{C}\equiv\text{N}$ moiety is already lost.

In order to confirm the $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ formation, our residue was compared to a 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile standard deposited and heated in the same conditions (Fig. 3A). HCN ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ at 2083 cm^{-1}) and acetone ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ at 1704 cm^{-1}) are visible in the IR spectrum of the standard. This is probably because 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile can be dissociated into acetone and HCN in the gas phase before being deposited on the sample holder, leading to their presence in the ice. Bands were attributed with the help of a theoretical IR spectrum (Fig. 3A). Table 2 summarizes all band attributions. Most of the bands of the residue perfectly match with those of the standard. Namely, ν_{CH} a.s. and s. at 2988 cm^{-1} and 2940 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ at 2243 cm^{-1} , δ_{OH} at 1188 cm^{-1} and 1097 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ at 976 cm^{-1} and $\nu_{\text{C}-\text{CN}}$ at 874 cm^{-1} strongly support the hypothesis of the formation of a $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ residue, especially since the relative intensities of the bands are similar. Interestingly, the IR spectrum of the standard 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is shown at 20 K, because it crystallizes when heated at 190 K, making the infrared bands thinner and higher, hampering a suitable comparison. In contrast, no crystallization is observed in our residue, which might be due to the very low amount of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile produced in the residue, making it impossible to structure itself into crystals. Furthermore, bands at 1434 cm^{-1} (δ_{NH}) and 2091 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) show that the $[\text{NH}_4^+ \text{CN}^-]$ salt is still present at 190 K, and probably influences the structure of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile.

The mass spectra of the standard 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile and the residue are compared in Fig. 3B. The same fragments are detected with similar relative intensities. The m/z 85 peak is also not directly detected in the standard, confirming that the ionization process breaks the molecule into fragments. Comparison with the mass spectrum of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile found in the National Institute of Standards and Technology (NIST)

Table 2

Infrared band positions of the residues from $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.9:0.6; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:$ $^{14}\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3; and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:$ $^{15}\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3 ices heated at 4 K min^{-1} to 190 K, and their attributions, compared to $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ standard at 20 K and to B3LYP-D2* calculated values.

Band positions (cm^{-1})					Attributions
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{HC}^{14}\text{N}:\text{NH}_3$ 1:0.9:0.6	$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ standard	B3LYP-D2*	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:$ $^{14}\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:$ $^{15}\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3	
3375	3402	3550–3250	–	–	ν_{OH}
3175	–	–	3169	3169	$\nu_{\text{NH}} + \delta_{\text{NH}}$ of NH_4^+
3053	–	–	3031	3031	ν_{NH} of NH_4^+
2988	2993	3031	2988	2988	ν_{CH} a.s.
2940	2944	2942	–	–	ν_{CH} s.
2832	–	–	2836	2825	$2\delta_{\text{NH}}$ of NH_4^+
2243/2211	2248	2290	2209	2241	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{14\text{N}}/\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{15\text{N}}$
2091/2059	–	–	2060	2091	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ of CN^-
–	2086	–	–	–	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ of HCN
–	1700	–	–	–	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ of acetone
1667	–	–	1674	1674	δ_{OH}
–	1466	1467	–	–	δ_{CH_3} a.s. ^a
1434	–	–	1436	1432	δ_{NH} of NH_4^+
–	1420	1418 ^b	–	–	δ_{OH} i.p. + δ_{CH_3} s. ^a
1385	1383	1385	1386	1386	δ_{OH} i.p. + δ_{CH_3} s. ^a
1368	1368	1357	1368	1367	δ_{OH} i.p. + δ_{CH_3} s. ^a
1188	1192	1163	1193	1193	δ_{OH} i.p. ^a
1151	1154	1141	1148	1150	δ_{OH} i.p. ^a
1097	1096	1121 ^b	1097	1097	δ_{OH} i.p. ^a
976	978	959	978	978	$\nu_{\text{C}-\text{OH}}$
874	876	860	–	–	$\nu_{\text{C}-\text{CN}}$ ^a

^a Attributions from visual inspection of the calculated vibrational frequencies.

^b Overlapped bands. s: symmetric; a.s.: antisymmetric; i.p.: in plane. ν : stretching, δ : bending, ρ : rocking, ω : wagging.

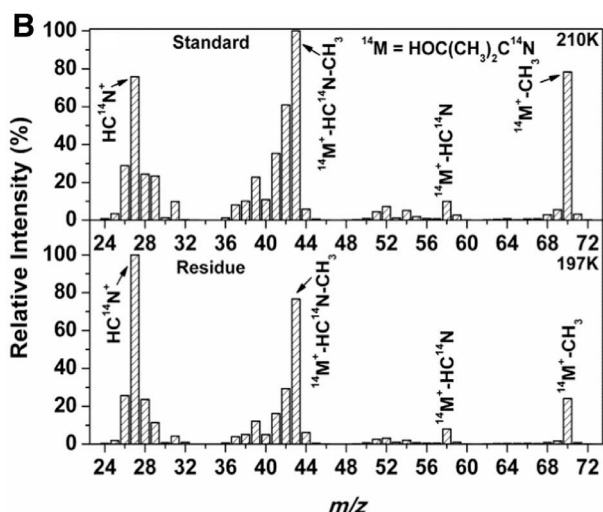
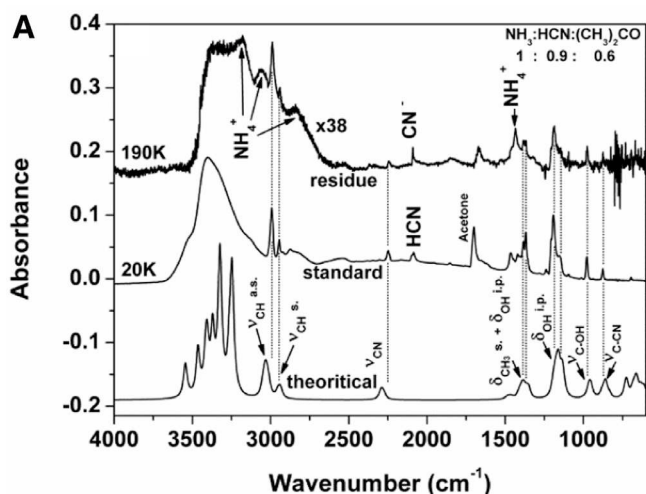


Fig. 3. (A) Infrared spectra of the residue of a $\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.9:0.6 ice deposited at 20 K and warmed at 4 K min^{-1} to 190 K, and of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) standard deposited at 20 K. These spectra are compared to the theoretical spectrum of $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$. (B) Mass spectra of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) standard at 210 K (upper panel), and of the residue of a $\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.9:0.6 ice at 197 K (bottom panel).

Chemistry WebBook is also consistent. $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ is thus formed in the solid phase by heating a $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice.

It is worth mentioning that the reaction does not proceed with only HCN and acetone in the ice (i.e. in the absence of NH_3) because HCN needs to be activated into CN^- in order to react with acetone. The nucleophilic attack of NH_3 activates HCN, allowing the formation of $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$. The same results have already been found when acetone is replaced by formaldehyde (CH_2O) (Danger et al., 2012) or acetaldehyde (CH_3CHO) (Fresneau et al., 2015). Contrarily to what happens with aldehydes, the aminoalcohol is not formed from a $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice. This is expected because NH_3 and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ must be trapped in the water matrix long enough to allow them to form 2-aminopropan-2-ol during the warming (Fresneau et al., 2014).

3.2. $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ and $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice reactivity

With formaldehyde and acetaldehyde, it has been shown that the reaction leading to the corresponding hydroxynitrile can still occur with H_2O instead of NH_3 . Indeed, H_2O is thought to be able to activate HCN into CN^- . Here we test this with a $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.6:0.2 ice mixture (Fig. 4). Unexpectedly, no reaction is observed

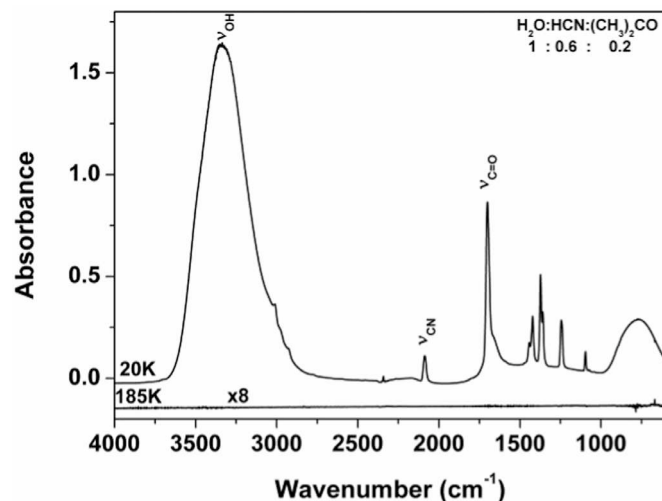


Fig. 4. Infrared spectrum of a $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.6:0.2 ice deposited at 20 K and warmed to 185 K.

upon warming the ice; only the desorption of the reactants occurs. Water desorbs at 180 K, and the IR spectrum at 185 K is back to the baseline. This indicates differences in the activation of HCN when reacting with formaldehyde or acetaldehyde. We discuss possibilities of the different roles of H_2O in these reactions in Section 4.

We also know that acetone can react with ammonia to form 2-aminopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$), but only in the presence of water (Fresneau et al., 2014), because water traps ammonia and acetone in the solid phase above their desorption temperature, thereby allowing the reaction to occur. The activation energy of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is probably lower than that of 2-aminopropan-2-ol, since we showed in Section 3.1 that the former does not need H_2O to trap the reactants in the solid phase for the reaction to occur. Therefore, even if water is added to a $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice, acetone will most likely be consumed to form 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile over 2-aminopropan-2-ol.

In order to test the potential competition between 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile and 2-aminopropan-2-ol formation, different $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}$ ices are studied. The $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ ratios are chosen to match ratios used in Fresneau et al. (2014) that are known to lead to the formation of 2-aminopropan-2-ol, and HCN is added to the mixture. Experiments with $^{15}\text{NH}_3$ and HC^{15}N are conducted to help product identification. The two ices studied are a $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:^{14}\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3 ice and a $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:^{15}\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:2:0.6:0.6 ice. IR spectra of the residues of these ices at 190 K are displayed in Fig. 5. The comparison with a 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile standard seems to indicate its presence in the residues, similarly to the case of an $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice (Fig. 3A). The shift of $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ from 2241 to 2209 cm^{-1} , ν_{CH} a.s. at 2988 cm^{-1} , δ_{OH} at 1193 cm^{-1} , and $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ at 978 cm^{-1} all tend to show that 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile was formed, whereas no characteristic feature of 2-aminopropan-2-ol is visible. Band attributions are summarized in Table 2.

These results are supported by the comparison of the temperature programmed desorption (TPD) of the same $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:^{14}\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3 (Fig. 6A) and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:^{15}\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:2:0.6:0.6 ices (Fig. 6B) with the TPD of a $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:^{14}\text{NH}_3$ 1:0.6:0.4 ice (Fig. 6C) reproduced from Fresneau et al. (2014) as a reference for 2-aminopropan-2-ol.

All the observed fragments correspond to the loss of a CH_3 group. Peaks at m/z 60, 61, 70 and 71 correspond to fragments coming from $^2\text{H}^{14}\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$, $^2\text{H}^{15}\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$, $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}^{14}\text{N}$ and $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}^{15}\text{N}$, respectively. The formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile in both ices containing HCN is confirmed

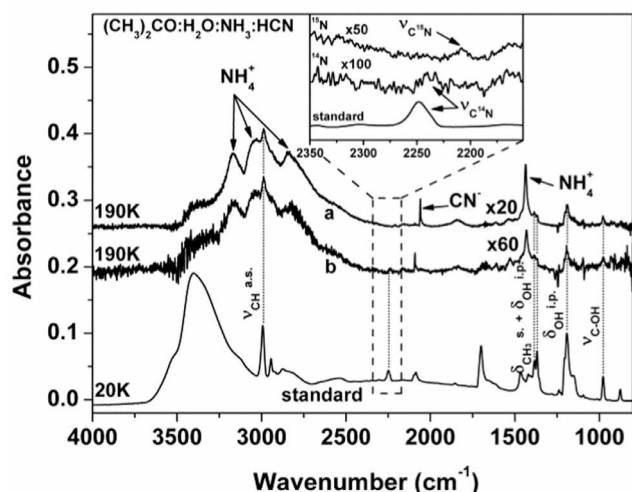


Fig. 5. Infrared spectra of the residue of: (a) a $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3 ice; (b) a $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:2:0.6:0.6 ice; both deposited at 20 K and warmed at 4 K min^{-1} to 190 K. These are compared to a 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) standard deposited at 20 K.

by the m/z 70 peak at ~ 195 K (Fig. 6B), which shifts to m/z 71 (Fig. 6A) in the HC^{15}N experiment. On the other hand, the presence of 2-aminopropan-2-ol is not so clear. If 2-aminopropan-2-ol had been formed in the ices containing HCN in similar amounts to the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ ice (Fig. 6C), a shift of the m/z 60 peak to m/z 61 in the experiment using $^{15}\text{NH}_3$ should have been observed at ~ 210 K. However, this is not the case in Fig. 6A and B. Instead, a m/z 60 peak is observed at 185 K in both experiments using $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$, during water desorption. It has been shown (Fresneau et al., 2014) that when 2-aminopropan-2-ol is formed at a very low yield, it co-desorbs with water at 185 K. If it was the case here, the m/z 60 peak at 185 K in the $^{14}\text{NH}_3$ experiment (Fig. 6A) should shift to m/z 61 in the $^{15}\text{NH}_3$ experiment (Fig. 6B). A small increase of the m/z 61 peak is indeed observed on the experiment using $^{15}\text{NH}_3$, which could indicate the presence of 2-aminopropan-2-ol in trace amounts. However, the m/z 60 peak does not show a noticeable difference between the $^{14}\text{NH}_3$ and the $^{15}\text{NH}_3$ experiment, meaning that another unidentified molecule co-desorbs with water. It is seen in the acetone reference spectrum (acetone or acetone + H_2O), which suggests that the m/z 60 peak might be an impurity present in acetone. Even if traces amount of 2-aminopropan-2-ol may have been formed in both experiments containing HCN, this is far from what is obtained with similar ratios in the absence of HCN (Fig. 6C). This proves that the formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is favored over the formation of 2-aminopropan-2-ol.

For a more astrophysical relevant approach, we deposit $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:0.2:0.2:0.1 ices at 20 K containing either HC^{14}N or HC^{15}N . By monitoring m/z 70 (HC^{14}N) and m/z 71 (HC^{15}N) during the warming (Fig. 7A), 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is observed and desorbs around 195 K. This is confirmed by the mass spectra displayed at the maximum of desorption for each residue (Fig. 7B) which are very similar to the 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile standard shown in Fig. 3B. As expected from the results displayed in Fig. 6, no clear evidence of 2-aminopropan-2-ol formation has been found with these ratios. If 2-aminopropan-2-ol has been formed, it is below the detection limits of mass spectrometry, i.e. in trace amount.

3.3. Calculation of the activation energy of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile

Sections 3.1 and 3.2 show that 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is formed in the solid phase when ices containing NH_3 , HCN and

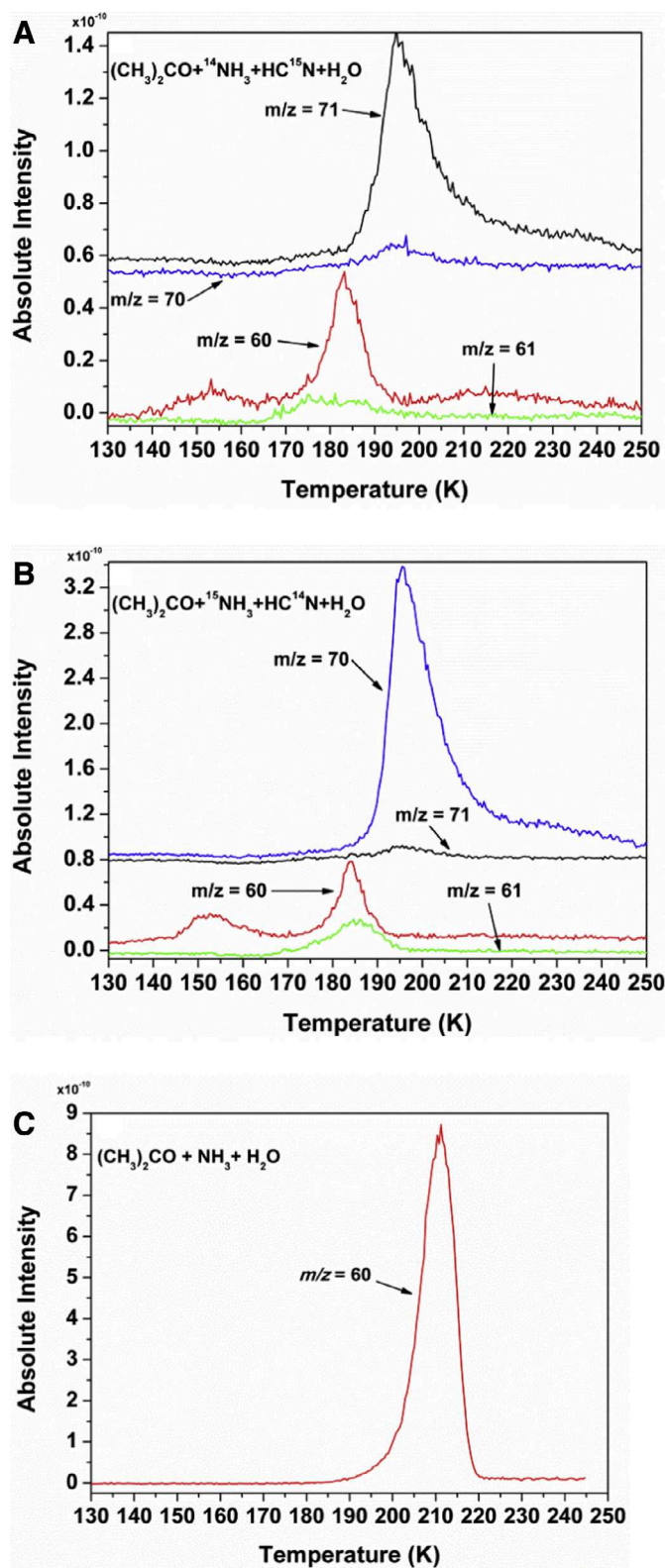


Fig. 6. Temperature programmed desorption (TPD) obtained by monitoring m/z 60, 61, 70 and 71 of ices containing (A) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HC}^{15}\text{N}$ 1:1:0.6:0.3, (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HC}^{14}\text{N}$ 1:2:0.6:0.6 and (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3$ 1:0.6:0.4 (reproduced from Fresneau et al. (2014)). Temperature ramp 4 K min^{-1} .

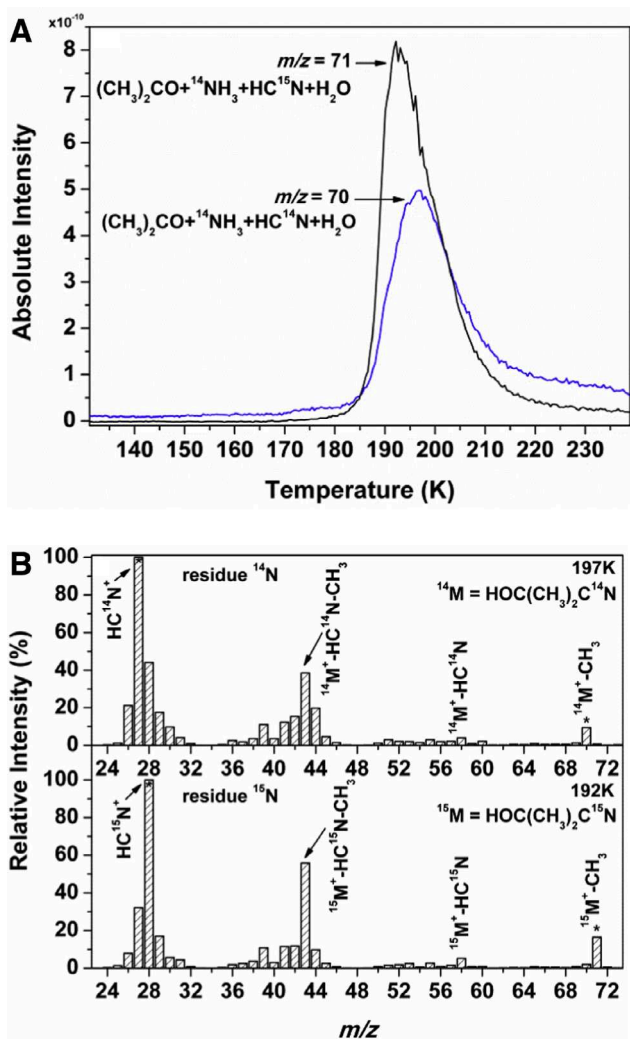


Fig. 7. (A) Temperature programmed desorption (TPD) of H₂O:NH₃:HCN:(CH₃)₂CO 1:0.2:0.2:0.1 ices deposited at 20 K with HC¹⁴N or HC¹⁵N obtained by monitoring respectively the fragment *m/z* 70 and the fragment *m/z* 71. (B) Mass spectra (electron impact ionization 70 eV) of the residues of the ices described in Fig. 7A at their maximum of desorption. Various fragments are identified, and the fragments shifting in the presence of H¹⁵CN are noted with *.

(CH₃)₂CO, in the presence or not of H₂O, are warmed. The activation energy of the 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile formation cannot be deduced from the IR spectra of the experiment. We do witness the appearance of the $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ band at 2243 cm⁻¹ between 140 K and 150 K, meaning that the reaction starts to occur between those temperatures, but the uncertainty on the measure of the area of this band during its growth is too high to calculate the activation energy reliably. Because of this experimental limitation, we use quantum chemical simulations to calculate the energy barriers for the formation of this molecule.

We characterize the potential energy surface (PES) of the mechanistic steps involved in the reaction. Fig. 8A shows the calculated PES and Fig. 9 the optimized stationary points involved. These calculations are based on a cluster approach; that is, the ice mixture is modeled by a finite cluster consisting of 31 H₂O molecules, one NH₃, one HCN and one acetone molecule (see A-REACT). This A-REACT initial state has the NH₃, HCN and acetone molecules engaged by hydrogen bonds (H-bonds) on the H₂O-dominated cluster, with the particularity that NH₃ and HCN are interacting through a strong H-bond. The reaction involves four steps: step (i) a proton transfer from HCN to NH₃ (A-TS1), in which the NH₄⁺/CN⁻ ion pair is formed

Table 3

Relative energy values (in kJ mol⁻¹) of the stationary points involved in Fig. 8A and B: ΔU_{rel}^0 , relative potential energy values including zero-point energy corrections; and ΔG_{rel} , relative free energies at 20 and 190 K.

Stationary point	ΔU_{rel}^0	ΔG_{rel} (T = 20 K)	ΔG_{rel} (T = 190 K)
A-REACT	0.0	0.0	0.0
A-TS1	-5.2	-5.1	-3.8
A-INT1	-10.7	-10.6	-5.8
A-TS2	40.2	40.3	50.5
A-INT2	-14.4	-14.2	0.7
A-TS3	-18.4	-18.1	-2.3
A-INT3	-26.8	-26.6	-11.2
A-TS4	-30.7	-30.5	-14.2
A-PROD	-34.4	-34.2	-21.8
W-REACT	0.0	0.0	0.0
W-TS1	23.7	23.8	29.7
W-INT	13.7	13.8	17.2
W-TS2	52.1	52.1	59.7
W-PROD	-10.4	-10.3	-3.9

Table 4

Intrinsic free energy barriers ($\Delta G^\ddagger$, in kJ mol⁻¹) of the steps involved in Fig. 8A and B, calculated rate constants (*k*, in s⁻¹), and half-life times (*t*_{1/2}, in s) at 20 and 190 K.

	A-INT1 → A-TS2	W-REACT → W-TS1	W-INT1 → W-TS2
20 K			
$\Delta G^\ddagger$	50.9	23.8	52.1
<i>k</i>	4.2×10^{-122}	3.5×10^{-51}	2.7×10^{-125}
<i>t</i> _{1/2}	1.6×10^{121}	1.9×10^{50}	2.6×10^{124}
190 K			
$\Delta G^\ddagger$	56.4	29.7	59.7
<i>k</i>	1.3×10^{-3}	2.7×10^4	1.5×10^{-4}
<i>t</i> _{1/2}	5.5×10^2	2.6×10^{-5}	4.6×10^3

(A-INT1); step (ii) a C–C coupling between the CN⁻ and acetone (A-TS2), which leads to the formation of the deprotonated form of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile (⁻OC(CH₃)₂CN, A-INT2); and steps (iii) and (iv) protonation of ⁻OC(CH₃)₂CN from the NH₄⁺ ion and through a proton relay mechanism assisted by water molecules (A-TS3, A-INT3 and A-TS4) to form the final product (A-PROD). Table 3 summarizes the calculated relative (with respect to A-REACT) potential energies including zero-point energy corrections (ΔU_{rel}^0) and the relative free energies (ΔG_{rel}) at 20 K and 190 K, which are the initial and final temperatures of the experiments. Note that the energy profiles shown in Fig. 8 are built from the relative potential energy values whereas Table 3 data report ΔU_{rel}^0 and ΔG_{rel} values and accordingly they are different. Table 4 reports the intrinsic energy barriers ($\Delta G^\ddagger$) of each step, the rate constants (*k*) calculated using the classical Eyring equation and the corresponding half-life times (time necessary to consume half the amount of reactant, *t*_{1/2}) to assess their speed. The calculated reaction energies are negative and accordingly formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile is favorable.

Concerning the energy barriers, data from Table 3 indicates that, upon inclusion of zero-point energy (ZPE) corrections and entropic effects, the proton transfer from HCN to NH₃ is barrierless (i.e., A-TS1 is lower in energy than A-REACT) and accordingly, the NH₄⁺/CN⁻ ion pair is spontaneously formed when the NH₃ and HCN ices are in contact. This is in perfect agreement with the experimental findings, in which bands associated to the formation of this salt are identified after deposition. Among the other subsequent steps, the reaction between CN⁻ and acetone (step ii) is the only one presenting a sizeable energy barrier. For the other two (steps iii and iv), when ZPE and entropic corrections are considered, the corresponding transition states are more stable than the corresponding previous intermediates (see Table 3). Accordingly, step ii is the rate determining step with $\Delta G^\ddagger = 50.9$ and 56.4 kJ mol⁻¹ at 20 and 190 K, respectively. The calculated *k* and *t*_{1/2} values indicate that at 20 K this step does not

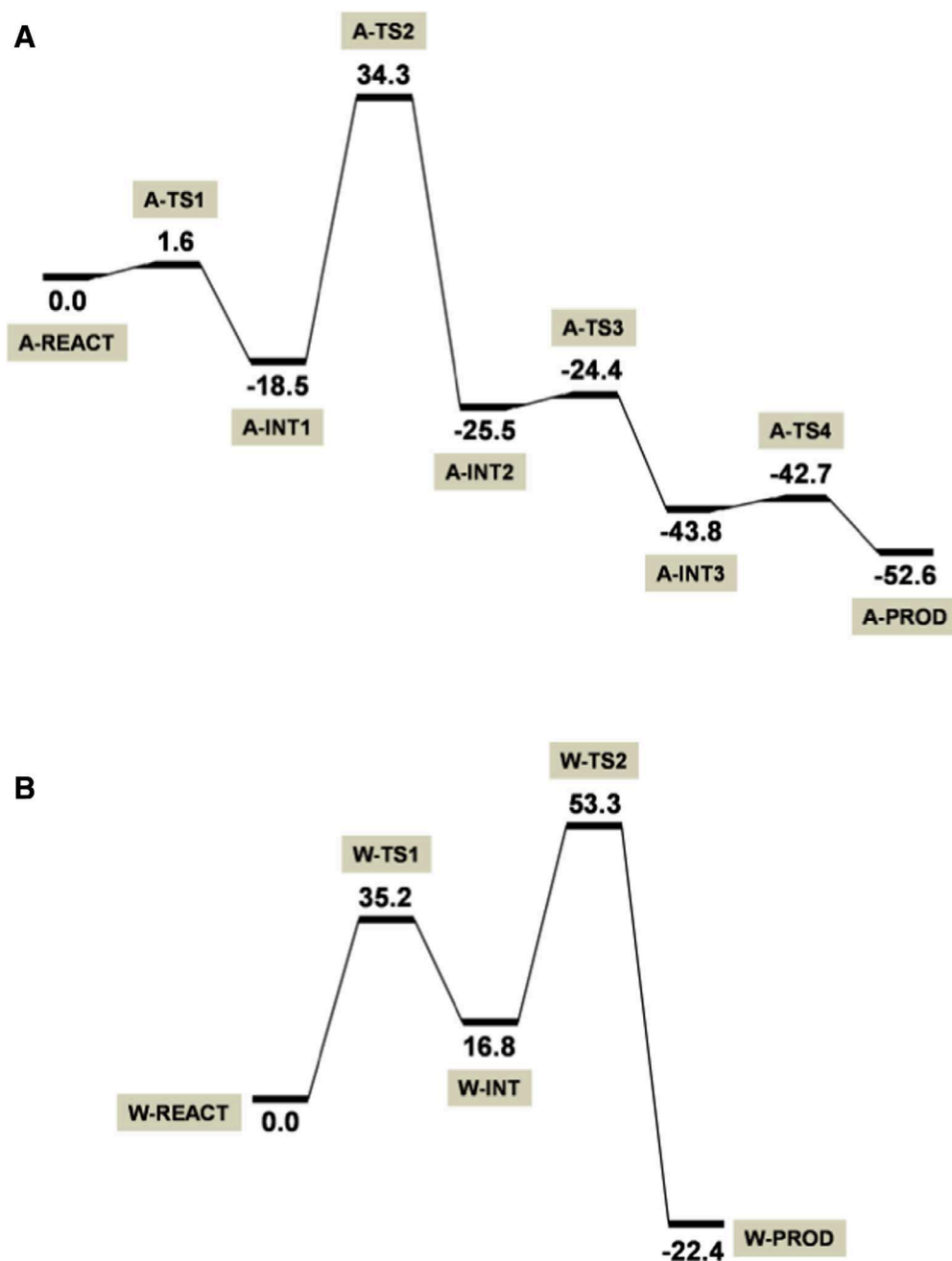


Fig. 8. Potential energy profiles (in kJ mol⁻¹), with respect to A-REACT, for the formation of HOC(CH₃)₂CN from reaction between HCN and acetone in a H₂O-dominated ice model (A) in the presence of NH₃ and (B) in the absence of NH₃.

proceed because it is kinetically hindered, whereas at 190 K the reaction can favorably evolve with $t_{1/2} \approx 9$ min.

We also use these quantum chemical methods to simulate the same reaction in the absence of NH₃. Fig. 8B presents the calculated PES of this process and Fig. 10 shows the optimized structures. For the sake of consistency with the calculated reaction with NH₃, a similar finite cluster model has been used in which the NH₃ molecule is replaced by one H₂O (see W-REACT of Fig. 10). At variance with NH₃, this reaction presents only two steps: step (i) a proton transfer from HCN to a H₂O molecule belonging to the ice (W-TS1), which takes place through a proton relay mechanism and leads to the formation of a H₃O⁺/CN⁻ ion pair (in this case the H₃O⁺ and CN⁻ ions are separated by several water molecules, see W-INT); and step (ii) coupling between CN⁻ and acetone (W-TS2), which is spontaneously followed by the proton transfer from the H₃O⁺ to the organic

moiety to form the final HOC(CH₃)₂CN (W-PROD). Calculated values presented in Table 3 indicate that the first step has a sizeable energy barrier that cannot be overcome at 20 K ($\Delta G^\ddagger = 23.8$ kJ mol⁻¹ and $t_{1/2} \approx 10^{50}$ s). This agrees with the experimental findings because, upon ice deposition, features associated with the formation of a [H₃O⁺CN⁻] salt are not observed, contrarily to with NH₃, in which the NH₄⁺CN⁻ salt forms. Despite this, the first step is surmountable at 190 K ($t_{1/2} \approx 10^{-5}$ s). At this temperature, the second step, presenting the highest energy barrier values, was computed to have $\Delta G^\ddagger = 59.7$ kJ mol⁻¹, which means a $t_{1/2} \approx 77$ min. This estimated $t_{1/2}$ is long considering that the warming of the ices to form the products takes about 45 min (from 20 to 190 K with a temperature ramp of 4 K min⁻¹). These results suggest that HOC(CH₃)₂CN can form but in low amounts. These results are in line with the experiments because formation of hydroxy-2-methylpropanenitrile

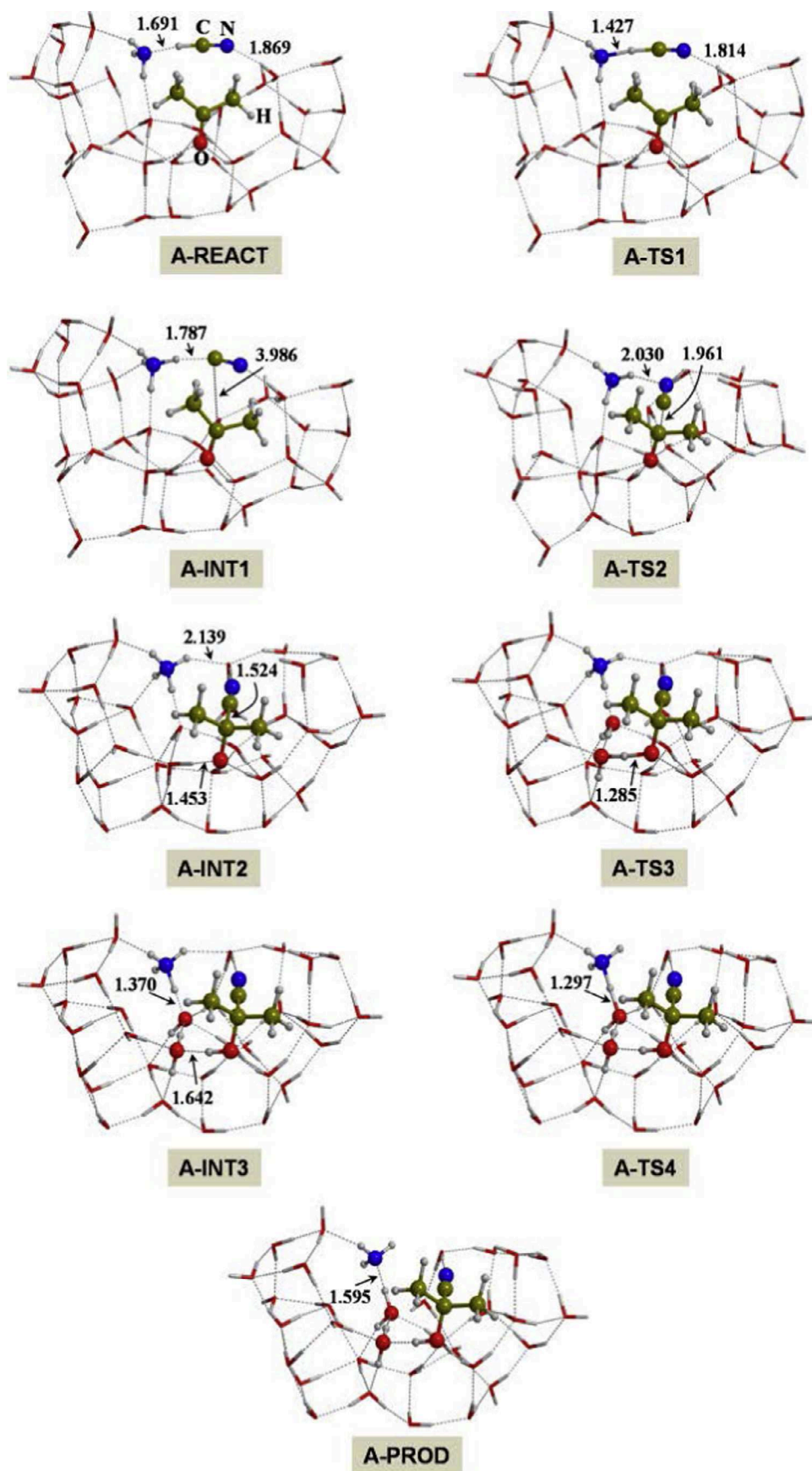


Fig. 9. B3LYP-D3/6-31+G(d,p)-optimized geometries of the stationary points involved in the formation of $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ from reaction between HCN and acetone in a H_2O -dominated ice model in the presence of NH_3 (namely, the PES represented in Fig. 8A).

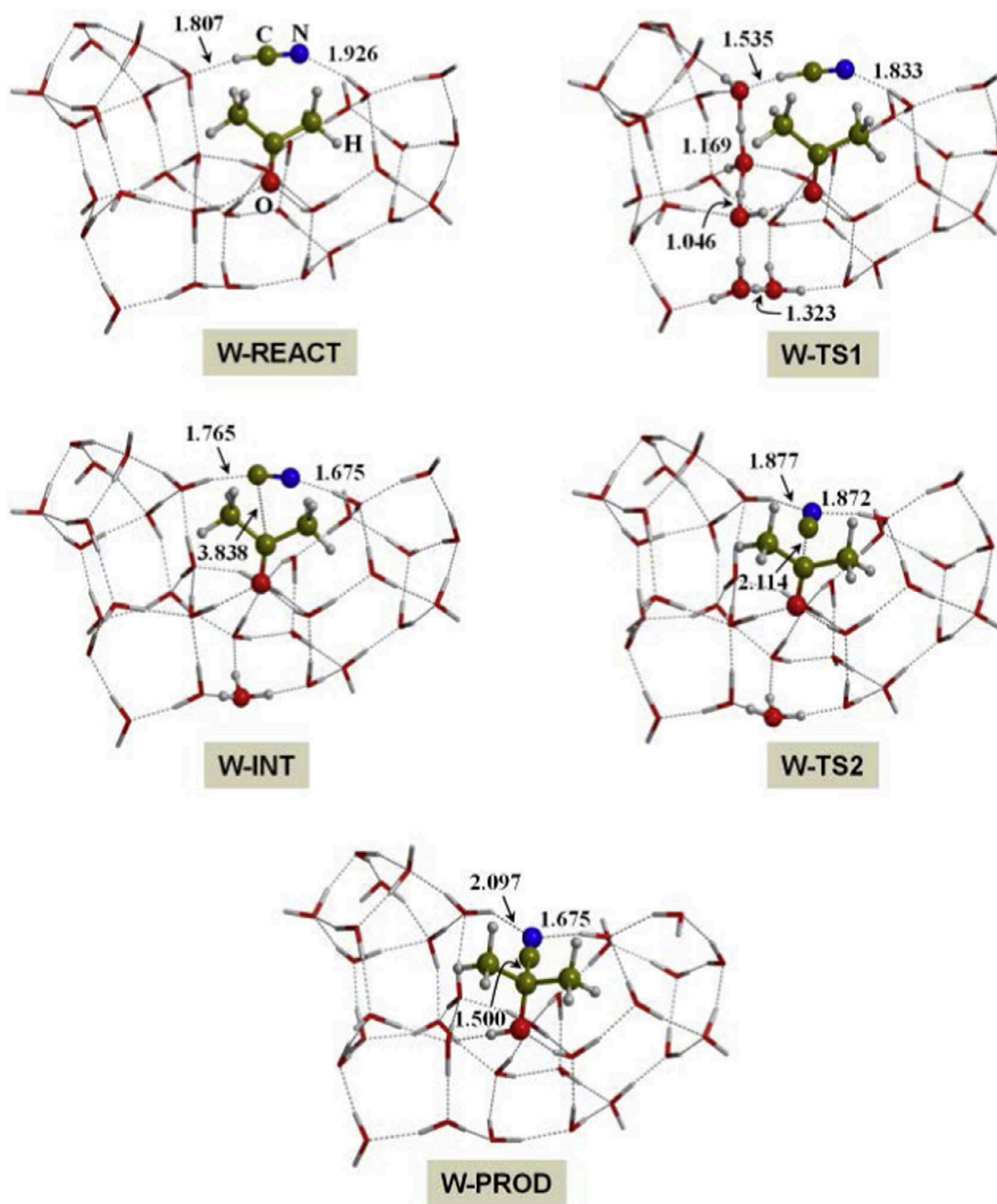


Fig. 10. B3LYP-D3/6-31+G(d,p)-optimized geometries of the stationary points involved in the formation of $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ from reaction between HCN and acetone in a H_2O -dominated ice model in the absence of NH_3 (namely, the PES represented in Fig. 8B).

from a $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice mixture is not observed (see Section 3.2).

4. Discussion

According to the results described in Section 3, no reaction seems to occur during the warming of ices containing H_2O , HCN and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. The formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) was expected since previous works on $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_2\text{O}$ (formaldehyde) and $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CH}_3\text{CHO}$ (acetaldehyde) ices led to the formation of hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN) (Danger et al., 2012) and 2-hydroxypropionitrile ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$) (Fresneau et al., 2015), respectively. None of these reactions take place when only HCN and an aldehyde are mixed (i.e., absence of H_2O). Thus, formation of a hydroxynitrile is activated in

the presence of water, thanks to a mechanism similar to that simulated in Fig. 9; that is, the interaction between H_2O and HCN leads to the formation of H_3O^+ and CN^- , and CN^- reacts with the aldehyde to form the hydroxynitrile. Beside the differences in the methods and the cluster models used to simulate the formation of hydroxynitriles through reaction of HCN with H_2CO , CH_3CHO , or $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, quantum chemical results indicate that: i) the calculated potential energy barriers of the rate determine step (in all cases, the NC-CO coupling) are about 50–55 kJ mol^{-1} ; and (ii) formation of the $\text{H}_3\text{O}^+/\text{CN}^-$ ion pair is an unfavorable process as the ion pair intermediates are higher in energy than the reactant structures, meaning that, in practice, the reaction can be considered as concerted in which the formation of the $\text{H}_3\text{O}^+/\text{CN}^-$ is immediately followed by the NC-CO coupling. Because of these similarities between the reactions involving H_2CO , CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, a reasonable explanation why the reaction does not

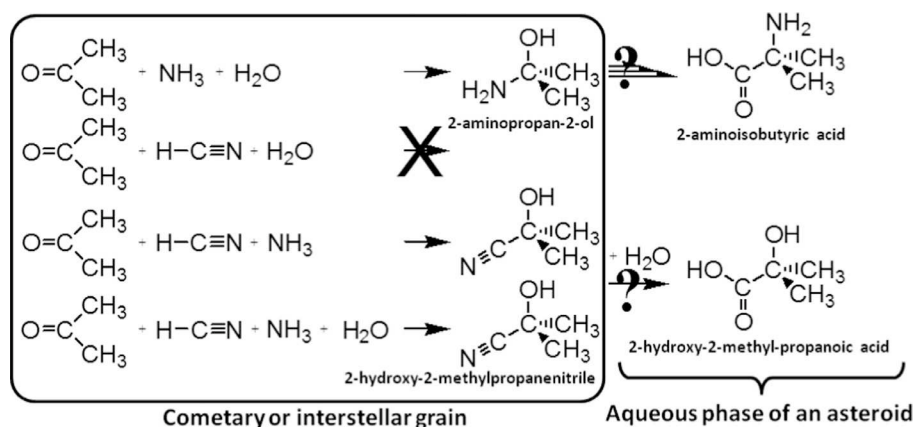


Fig. 11. Summary of the thermal reactivity of ices containing acetone, ammonia, hydrogen cyanide and water.

work in a $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice can come from the fact that the diffusion of acetone to encounter the CN^- ion is slower than formaldehyde and acetaldehyde due to the larger size of the former. Moreover, the larger steric hindrance of acetone due to the presence of two CH_3 groups, which can hamper the attack of the CN^- on the CO, can also play a role. This minor chemical activity of acetone has actually been observed when reacting with NH_3 . The measured overall activation energies of the reaction of NH_3 with formaldehyde, acetaldehyde and acetone are $\approx 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Bossa, Theulé, et al., 2009), 33 kJ mol^{-1} (Duvernay et al., 2010) and 42 kJ mol^{-1} (Fresneau et al., 2014), which is probably due to the lower diffusion and larger steric hindrances of the bigger compounds. In contrast, our results show that an $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ice leads to the formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile. In this case, the $[\text{NH}_4^+ \text{CN}^-]$ salt is formed in the ice (Noble et al., 2013), which is clearly identified with the bending mode δ_{NH} of NH_4^+ at 1480 cm^{-1} (Fig. 2A and Table 1) and supported by the favorable energetic data associated with the formation of the $\text{NH}_4^+/\text{CN}^-$ ion pair. This means that the actual reactant is the salt, and accordingly, the HCN is activated in the form of CN^- ion, which in turn is ready to react with acetone, and hence, probably, the formation of the product.

The reactions described in this work are related to the occurrence of the Strecker synthesis on or in ices of interstellar and cometary grains when they are warmed. The Strecker synthesis requires H_2O , NH_3 , HCN, and aldehydes/ketones. The present work focuses on the study of acetone, the smallest ketone. Studying the thermal evolution of $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ices is of interest for astrochemistry, as it can help assessing the possibilities to form amino acid precursors in astrophysical environments. The four components of this ice have all indeed been detected in dense molecular clouds via radioastronomy. Acetone has been detected in the ISM, in both Sagittarius B2 (Combes et al., 1987; Snyder et al., 2002) and the Orion-KL star forming region (Friedel et al., 2005). It has also been found in the Murchison meteorite. HCN (Snyder and Buhl, 1971; Boonman et al., 2001) and NH_3 (Cheung et al., 1968) have been detected in the ISM as well, but also in the comae of comets (Bockelée-Morvan et al., 2004). Even though these molecules have been detected in the gas phase and not yet in the infrared spectra of interstellar ices, it does make sense to suppose that HCN, NH_3 and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ can be found on the icy mantles of interstellar grains, where they can react when the grain is being thermally processed during the formation of a protostar.

If we wanted to simulate more accurately an astrophysical ice, we would have to consider ratios such as $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 4000:40:10:1 (Lara et al., 2004) or 4000:28:10:1 (Crovisier and Bockelée-Morvan, 1999), which would be below the detection limits of our experimental system. Even though the real abundances of

those four compounds in our experiment do not reflect their respective ratio in natural environments, abundance orders between the species are respected. This gives an idea of the possible chemical pathways and what molecules could be formed on grains. From $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ices it has been shown that 2-aminopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) is formed (Fresneau et al., 2014), which is the first step of the Strecker reaction that would lead to aminoisobutyronitrile ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$), a precursor to 2-aminoisobutyric acid ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$). Here, we showed that when HCN is added to a $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ mixture, acetone is consumed to form exclusively 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) because this reaction is favored over the formation of 2-aminopropan-2-ol in the Strecker synthesis with acetone. This reaction pathway towards the formation of aminoisobutyronitrile appears to be impossible in the solid phase. This is not the case for formaldehyde and acetaldehyde.

Interestingly, hydroxynitriles, once formed in competition with aminoalcohols, could also be hydrolyzed in the aqueous phase of an asteroid to form the corresponding hydroxy acids. This could be a formation pathway for hydroxy acids that are found in meteorites (Peltzer and Bada, 1978; Pizzarello et al., 2010). In our case 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile could lead to the formation of 2-hydroxy-2-methylpropanoic acid ($\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$). Fig. 11 summarizes the thermal reactivity of ices containing $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, HCN, NH_3 and H_2O .

5. Conclusions

We studied the reactivity of ices containing $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, HCN, NH_3 and/or H_2O induced by thermal processing. No reaction was observed in $\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ and $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ices. However, 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile ($\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$) was formed when $\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ and $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{HCN}:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ices were warmed, showing that HCN can only react with acetone if it has been activated by NH_3 through the formation of a stable $[\text{NH}_4^+ \text{CN}^-]$ salt. The reaction between NH_3 and acetone leading to 2-aminopropan-2-ol ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) was not observed. This reaction is inhibited by the formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile that, according to chemical calculations, has an activation energy associated with the rate determining step of about 51 kJ mol^{-1} . Implications for astrochemistry are that it is unlikely to form precursors of 2-aminoisobutyric acid ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$) in astrophysical ices through the Strecker synthesis with acetone, as opposed to the cases of formaldehyde and acetaldehyde. The formation of 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile could instead indicate a chemical pathway towards hydroxy acids after hydrolysis.

Acknowledgments

This work has been funded by the French national program "Physique Chimie du Milieu Interstellaire" (P.C.M.I, INSU), "Programme National de Planétologie" (PNP, CNRS), the "Centre National d'Etudes Spatiales" (C.N.E.S) from its exobiology program and a PhD grant from the Région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA). This work was further supported by the ANR project VAHIA (Grant ANR-12-JS08-0001-01) of the French Agence Nationale de la Recherche.

References

- Becke, A.D. 1993, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372–1377.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., & Allamandola, L.J. 1997, *Astrophys. J.*, **476**, 932–942.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M.J., & Weaver, H.A. 2004, *Comets II*, 391–424. Available at: http://www.lesia.obspm.fr/perso/jacques-crovisier/biblio/preprint/boc04_comets2.pdf.
- Boonman, A.M.S., Stark, R., van der Tak, F.F.S., van Dishoeck, E.F., van der Wal, P.B., Schäfer, F., de Lange, G., & Laauwen, W.M. 2001, *Astrophys. J.*, **553**, L63–L67.
- Bossa, J.B., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., D'Hendecourt, L., & Chiavassa, T. 2009, *Astron. Astrophys.*, **506**, 601–608.
- Bossa, J.B., Theulé, P., Duvernay, F., & Chiavassa, T. 2009, *Astrophys. J.*, **707**, 1524–1532. Available at: <http://stacks.iop.org/0004-637X/707/i=2/a=1524?key=crossref.76b3d72cf56a7c9166c954ec2ea35759> (accessed 02.12.14).
- Bouilloud, M., Fray, N., Benilan, Y., Cottin, H., Gazeau, M.-C., & Jolly, A. 2015, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **451**, 2145–2160. Available at: <http://mnras.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/mnras/stv1021>.
- Burton, A.S., Glavin, D.P., Elsila, J.E., Dworkin, J.P., Jenniskens, P., & Yin, Q.-Z. 2014, *Meteorit. Planet. Sci.*, **49**, 2074–2086. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/maps.12281> (accessed 03.12.14).
- Cheung, A.C., Rank, D.M., Townes, C.H., Thornton, D.D., & Welch, W.J. 1968, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1701–1705.
- Civalleri, B., Zicovich-Wilson, C.M., Valenzano, L., & Ugliengo, P. 2008, *Cryst. Eng. Commun.*, **10**, 405–410.
- Combes, F., Gerin, M., Wootten, A., Wlodarczak, G., Clausset, F., & Encrenaz, P.J. 1987, *Astron. Astrophys.*, **180**, L13–L16.
- Cronin, J.R. & Moore, C.B. 1971, *Science*, **172**, 1327–1329.
- Crovisier, J., & Bockelée-Morvan, D. 1999, *Space Sci. Rev.*, **90**, 19–32. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1999SSRv...90...19C>.
- Danger, G., Borget, F., Chomat, M., Duvernay, F., Theulé, P., Guillemin, J.C., Le Sergeant d'Hendecourt, L., & Chiavassa, T. 2011, *Astron. Astrophys.*, **535**, A47. Available at: <http://arxiv.org/abs/0002978412000059>.
- Danger, G., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., & Chiavassa, T. 2012, *Astrophys. J.*, **756**, 11. Available at: <http://stacks.iop.org/0004-637X/756/i=1/a=11?key=crossref.11b951a95096495dd9b1c863f46601d0> (accessed 01.12.14).
- Danger, G., Rimola, A., Abou Mrad, N., Duvernay, F., Roussin, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 3360–3370. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24202268> (accessed 25.11.14).
- Dovesi, R., Saunders, V.R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C.M., Pascale, F., Civalleri, B., Doll, K., Harrison, N.M., Bush, I.J., D'Arco, P., & Llunell, M. 2009, *CRYSTAL09 User's Manual*: University of Torino).
- Duvernay, F., Dufaut, V., Danger, G., Theulé, P., Borget, F., & Chiavassa, T. 2010, *Astron. Astrophys.*, **523**, A79. Available at: <http://arxiv.org/abs/000285346600082>.
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S.B. 2000, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **38**, 427–483. Available at: <http://arjournals.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.astro.38.1.427>.
- Elsila, J.E., Glavin, D.P., & Dworkin, J.P. 2009, *Meteorit. Planet. Sci.*, **44**, 1323–1330.
- Engel, M.H. & Macko, S.A. 1997, *Nature*, **389**, 265–268.
- Fresneau, A., Danger, G., Rimola, A., Duvernay, F., Theulé, P., & Chiavassa, T. 2015, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **451**, 1649–1660.
- Fresneau, A., Danger, G., Rimola, A., Theulé, P., Duvernay, F., & Chiavassa, T. 2014, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **443**, 2991–3000. Available at: <http://mnras.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/mnras/stu1353> (accessed 25.11.14).
- Friedel, D.N., Snyder, L.E., Remijan, A.J., & Turner, B.E. 2005, *Astrophys. J.*, **632**, L95–L98.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T.J.A., Montgomery, J., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Raghavachari, J.N., Rendell, K.A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, J.E.K., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L.K., Morokuma, V.G.Z., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., & Fox, D.J. 2013, *GAUSSIAN 09*. (Wallingford CT: Gaussian Inc.).
- Gerakines, P.A., Moore, M.H., & Hudson, R.L. 2004, *Icarus*, **170**, 202–213. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103504000685> (accessed 25.11.14).
- Gerakines, P.A., Schutte, W.A., Greenberg, J.M., & van Dishoeck, E.F. 1995, *Astron. Astrophys.*, **296**, 810–818.
- Glavin, D.P., Callahan, M.P., Dworkin, J.P., & Elsila, J.E. 2010, *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 1948–1972. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1945-5100.2010.01132.x> (accessed 02.12.14).
- Grimme, S. 2006, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787–1799.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. 2010, *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104.
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A.J., & Remusat, L. 2014, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **131**, 368–392. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703713006595> (accessed 02.12.14).
- Herbst, E. & van Dishoeck, E.F. 2009, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **47**, 427–480.
- Kerkhof, O., Schutte, W.A., & Ehrenfreund, P. 1999, *Astron. Astrophys.*, **346**, 990–994.
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampuruma, C., Kaplan, I.R., & Moore, C. 1970, *Nature*, **228**, 923–926. Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v228/n5275/abs/228923a0.html> (accessed 03.12.14).
- Lara, L.-M., Rodrigo, R., Tozzi, G.P., Boehnhardt, H., & Leisy, P. 2004, *Astron. Astrophys.*, **420**, 371–382.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R.G. 1988, *Phys. Rev. B*, **37**, 785–789.
- Martins, Z., Alexander, C.M.O., Orzechowska, G.E., Fogel, M.L., & Ehrenfreund, P. 2007, *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 2125–2136.
- McQuarrie, D. 1986, *Statistical Mechanics* (New York: Harper and Row).
- Merrick, J.P., Moran, D., & Radom, L. 2007, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 11683–11700.
- Mispelaer, F., Theulé, P., Aoudidi, H., Noble, J.A., Duvernay, F., Danger, G., Roubin, P., Morata, O., Hasegawa, T., & Chiavassa, T. 2013, *Astron. Astrophys.*, **555**, 1–11.
- Noble, J.A., Theulé, P., Borget, F., Danger, G., Chomat, M., Duvernay, F., Mispelaer, F., & Chiavassa, T. 2013, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **428**, 3262–3273. Available at: <http://mnras.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/mnras/sts272> (accessed 02.12.14).
- Peltzer, E.T. & Bada, J.L. 1978, *Nature*, **272**, 443–444.
- Pizzarello, S., Wang, Y., & Chaban, G.M. 2010, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 6206–6217. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710004539> (accessed 02.12.14).
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. 2012, *Astrophys. J.*, **754**, 24.
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5285–5294.
- Rubin, A.E., Trigo-Rodríguez, J.M., Huber, H., & Wasson, J.T. 2007, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2361–2382. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670370700083X> (accessed 02.12.14).
- Snyder, L.E. & Buhl, D. 1971, *Astrophys. J.*, **163**, L47–L52.
- Snyder, L.E., Lovas, F.J., Mehninger, D.M., Yanti Miao, N., Kuan, Y.-J., Hollis, J.M., & Jewell, P.R. 2002, *Astrophys. J.*, **578**, 245–255.
- Strecker, A. 1854, *Ann. Chem. Pharm.*, **91**, 349–351.
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Farabet, M., Danger, G., Theulé, P., Borget, F., Guillemin, J.C., & Chiavassa, T. 2012, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 2225–2233.
- Vinogradoff, V., Rimola, A., Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12309–12320. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22850541> (accessed 01.12.14).

Article 4 – Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry

Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry

G. Danger^{a,*}, A. Fresneau^a, N. Abou Mrad^a, P. de Marcellus^b,
F.-R. Orthous-Daunay^c, F. Duvernay^a, V. Vuitton^c,
L. Le Sergeant d'Hendecourt^{b,d}, R. Thissen^c, T. Chiavassa^a

^a Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, F-13397 Marseille, France

^b Univ. Paris-Sud, Université de Paris-Saclay, Astrochimie et Origines, Institut d'Astrophysique Spatiale, UMR 8617, Orsay 91405, France

^c Université Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, Grenoble F-38000, France

^d CNRS, Orsay 91405, France

Received 27 May 2015; accepted in revised form 11 June 2016; available online 17 June 2016

Abstract

Experimental simulations in the laboratory may provide important information about the chemical evolution occurring in various astrophysical objects such as extraterrestrial ices. Interstellar or (pre)cometary ice analogues made of H₂O, CH₃OH, and NH₃ at 77 K, when subjected to an energetic process (VUV photons, electrons or ions) and then warmed-up to room temperature, lead, in the laboratory, to the formation of an organic residue. In this paper we expand our previous analysis of the residues in order to obtain a better insight into their molecular content. Data analyses show that three different chemical groups are present in the residue in the negative electrospray ionization (ESI) mode: CHN, CHO and CHNO— whereas only two groups are detected in the positive ESI mode: CHN and CHNO. In both cases, the CHNO group is the most abundant. The application of specific data treatment shows that residue mainly contains aliphatic linear molecules or cyclic structures connected to unsaturated chemical functions such as esters, carboxylic acids, amides or aldehydes. In lower abundances, some molecules do present aromatic structures. The comparison of our residue with organic compounds detected in the Murchison meteorite gives an interesting match, which suggests that laboratory simulation of interstellar ice chemistry is relevant to understand astrophysical organic matter evolution.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Astrochemistry; Comets; general; Molecular processes

1. INTRODUCTION

Understanding the origin and evolution of the organic matter present in small bodies of the Solar System is of prime interest in linking observationally-derived astrochemistry to analytically-derived cosmochemistry in pristine

carbonaceous meteorites. Complementary to observations (telescopic) or analytical chemistry of extra-terrestrial materials, a third route is the development in the laboratory of experimental simulations, a scientific field known as experimental astrochemistry. It allows for a thorough investigation of the organic content and evolution toward a very high molecular diversity of a medium mimicking a given astrophysical environment. Such level of complexity cannot be described ab initio by models involving necessarily

* Corresponding author.

E-mail address: gregoire.danger@univ-amu.fr (G. Danger).

limited chemical networks, unable to reproduce the large diversity of organic species detected in meteorites, for instance.

Our current investigation is focused on the chemical evolution of interstellar/pre-cometary ice analogues. In this perspective, different approaches are developed. Some experiments are focused on the chemical reactivity that lead to the formation of specific molecules detected in a given environment (Danger et al., 2011). Other experiments consider a global approach to study the chemical evolution of such objects, by simulating in the laboratory the whole processing (Greenberg et al., 1995) that ices may undergo in astrophysical environments from molecular clouds, hot cores, to proto-star surroundings and incorporation in small bodies in the nascent Solar System, such as comets or asteroids. Our work deals with the second, global approach.

To this end, an ice analogue is formed in physicochemical conditions that are relevant to the considered environment. The composition of pristine ice analogues is derived from infrared observations that give evidence on the composition of ices observed in molecular clouds (Dartois, 2005; Öberg et al., 2011). The main components of ices are H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH and NH_3 . In the laboratory, they are deposited at low temperature (10 K to 77 K) on an inert substrate under high vacuum (10^{-10} – 10^{-7} mbar). To simulate the ice evolution, it is submitted to energetic processes (photons from visible up to VUV, electrons or ions impact) and subsequently warmed-up to room temperature. The association of energetic processing together with the warming-up simulates the evolution of an icy grain in the vicinity of a proto-star or cometary matter approaching the Sun. During the energetic processing of the pristine ice, reactive species are formed, diffuse and recombine, leading to new molecules (Öberg et al., 2009). However, due to the low temperature at which this reactivity occurs, the molecular diversity obtained is limited. To produce a higher order of molecular diversity (higher molecular weight compounds), the warming is essential: it increases molecular diffusion (Mispelaer et al., 2013) and reactivity (Theule et al., 2013). It also provides energy to trigger the thermal reactivity (Theule et al., 2013) that increases molecular complexity (Vinogradoff et al., 2013). During heating, an important fraction of the molecules formed, including the initial ones, will desorb from the processed ice (Collings et al., 2004; Abou Mrad et al., 2014, 2016). Water being the main component of the ices, desorption mainly occurs between 150 and 180 K. After the desorption and reaching room temperature, an organic residue made of refractory species is present on the surface of the sample holder (Muñoz-Caro and Schutte, 2003). The molecular diversity of such residues has been highlighted by their analyses using Very High Resolution Mass Spectrometry (VHRMS). It has been shown that from an initial pristine ice composed of only three species, H_2O , CH_3OH and NH_3 , submitted to VUV and subsequently warmed-up to 300 K, thousands of molecules are present in the resulting organic residues, with molecular masses up to 4000 Da (Danger et al., 2013). The molecular richness observed and the entire residue solubility in water and methanol suggest that processes leading to these

residues can be considered as analogues to the ones that led to the formation of the soluble organic matter (SOM) in meteorites (Schmitt-Kopplin et al., 2010).

The objective of the present work is to obtain, *in a single step*, a view of the molecular characteristics of the chemical structures present in these residues from VHRMS data. The difficulty in obtaining this information resides in the treatment of VHRMS data. Raw data is not readily usable and data processing using specific representations has to be used. Numerous representations have already been developed. This article focuses on the analysis of VHRMS data of irradiated ice residues using van Krevelen diagrams (van Krevelen, 1950) and the Aromaticity Equivalent (X_c) concept (Yassine et al., 2014).

Van Krevelen diagrams were developed for organic maturation analysis applied to petroleum analyses. To obtain information on the molecular content using van Krevelen diagrams from VHRMS, stoichiometric formulas have to be attributed to each molecular ion as long as the mass spectrometer resolution and accuracy allow an unambiguous attribution. This can be done by means of commercial or in-house programs. Van Krevelen diagrams display the data distribution in two (three) dimensions by taking into account H/C, O/C (N/C) ratios of each molecular ions (Wu et al., 2004). Van Krevelen representations of VHRMS data have been used for various samples containing natural organic matter such as soils and sediments (Sleighter and Hatcher, 2007), meteorites (Schmitt-Kopplin et al., 2010) or planetary science experimental simulations (Imanaka and Smith, 2010; Gautier et al., 2014). Here we use van Krevelen diagrams to derive insight on the molecular compositions (i.e. atomic compositions) present in our residues as well as on the molecular composition of each group (i.e. molecular families). Previous analyses (Sleighter and Hatcher, 2007; Hockaday et al., 2009; Ohno et al., 2010, 2014; Wollrab et al., 2016) provide a benchmark for the 2D van Krevelen diagram in the (H/C;O/C) plane. Specific zones in that plane can be associated to chemical functions and chemical structures that we will describe in the rest of this manuscript as molecular families.

The aromaticity equivalent parameter (X_c) is a parameter that is calculated from the molecular formulae of the compounds. It is based on the Double Bond Equivalent (DBE) information, which is normalized to the number of carbons available for chain elongation. It allows identifying different levels of aromaticity in molecular species of very diverse size and composition.

The association of the van Krevelen diagrams with the aromaticity equivalent parameter (X_c) gives some insight on the carbon backbone of detected molecules.

2. METHODS

2.1. Residue synthesis and VHRMS analyses

The experiments leading to the formation of the organic residue as well as blanks for comparison are fully detailed in Danger et al., 2013 and references therein. The VHRMS data used in the present work are based on a residue resulting from activation of an ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$

in 3:1:1 M proportions. Concomitant with the gas condensation in order to avoid self-shielding, the ice was irradiated with VUV light (essentially Lyman α) for 48 h. Within our experimental conditions, the irradiation dose corresponds to about one photon per deposited molecule. After ice activation (at 77 K), the ice was slowly warmed-up to room temperature (300 K) during 48 h. To determine contaminations, a blank was made by irradiating the cooled sample substrate without gas condensation, followed by a warming-up to 300 K, using exactly the same procedure. The residues, kept under argon atmosphere in a stainless steel vessel to minimize oxidation prior to analysis, were then solubilized in methanol, as described in [Danger et al., 2013](#). Samples were infused in the electrospray (ESI) ionization source at a rate of $5 \mu\text{L min}^{-1}$. The ESI ionization technique does not fragment the molecular species. Indeed, the species are only protonated and detected as $[\text{M}+\text{nH}]^{\text{n}+}$, when operating in the positive ionization mode or $[\text{M}-\text{nH}]^{\text{n}-}$ in negative ionization mode. A hybrid linear trap/orbitrap mass spectrometer (LTQ Orbitrap XL) was used for measurements. In such an instrument, ions are accumulated in quadrupolar ion traps and transferred into the Orbitrap analyzer where their oscillations produce a periodic signal which is detected and converted into a mass spectrum using Fourier transform. The mass spectrometer was operated at its highest resolving power (better than 10^5 , up to m/z 400) and was externally calibrated using a L-methionine-arginyl-phenylalanyl-alanine, caffeine and ultramark standard mixture. Data were acquired in profile mode in two different mass ranges, from 50 to 220 m/z and 200 to 400 m/z integrated for 15 min in each mass range and saved to ASCII file by in-house software for further data analysis. For further details on the VHRMS acquisition, refer to [Danger et al. \(2013\)](#).

2.2. Data analysis, molecular attribution and elemental ratio

2.2.1. Molecular attribution

The mass spectra analysis relies on a suite of in-house software. Peak maxima were located by finding the zero crossings in the linear interpolation of the first derivative of the mass spectrum signal. Only peaks above the white noise, encompassing a dynamic range of 10^4 in intensity, are recovered. For each centroid data point generated by this method, a composition formula was generated considering all combinations of $\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o$ with the following restrictions: (1) no radical ions were considered, and (2) the valence of elements is strictly constraining the solutions. We developed a procedure to reach accuracy in the range of ± 1.5 ppm. The method is based on the statistical analysis of recurrent mass differences, revealing specific patterns such as CH_2 , NH or O addition occurring throughout the dataset. The discrepancies between accurate mass and exact mass of those patterns is evaluated throughout the mass range, to derive a calibration function, usually a 3rd order polynomial, that is inverted and applied to the dataset, in order to improve the mass accuracy of the measurement. This procedure requests for 2 reference masses to be used as internal calibration of the spectrum. The molecular formula with the nearest m/z value was systematically

retained. Peaks showing residuals for the nearest possible formula above 5 ppm were left unassigned and subjected to a further analysis considering their potential attribution as $^{13}\text{CC}_{c-1}\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o$. The most intense peaks in the spectra were checked for the presence of exact mass and abundance of their isotopic peaks (in ^{13}C), derived from a combinatorial calculation in order to confirm the validity of the molecular attributions. In our analyses, we only consider the molecular formula and not the molecular ion formula considering that only single ions were detected. To obtain the molecular formula, in negative mode one hydrogen is added to the molecular ion formula, and for the positive mode one hydrogen is subtracted. A direct comparison can then take place between datasets recovered from positive and negative ionization modes. With our instrumental resolving power (10^5 up to m/z 400), stoichiometric formulas can be attributed for molecular ions ranging from 50 to 400 m/z . Therefore, all the representations displayed in the following sections exclusively use the molecules attributed within this range. In [Danger et al. \(2013\)](#), a specific data representation (Mass defect vs. Exact Mass MDvEM) highlighted that some contamination may be present in the residue samples. We prepared a blank sample as described in Section 2.1. All attributions found in common between sample and blank were removed from the dataset, to separate residue from contamination. All analyses were performed on the resulting dataset.

2.2.2. Elemental ratios

The average ratios H/C, N/C and O/C were obtained by calculating the average elemental composition of the entire sample with the formula: $(X/C)_A = \sum(x)/\sum(c)$, where x is related to the number of hydrogen, nitrogen or oxygen, and c to the number of carbon in each molecular formula $\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o$. The ratios weighted by intensities are also used. They were obtained with the formula: $(X/C)_{WA} = \sum(I \times x)/\sum(I \times c)$, where I is the intensity of the ionic peak corresponding to each molecular formula. The average ratios (called unweighted averages) are related to the number of attributions, whereas the weighted ratios (called weighted averages) refer to their abundance. A fluctuation between the two emphasizes that some class of molecules with specific ratios exhibit intensities significantly different from the average distribution. Here, we consider that the ionization yield is similar between the different molecules, implying that intensities are proportional to molecular concentrations ([Hockaday et al., 2009](#)), even if we have to keep in mind that intensity variations can be also due to variation of the ionization yield. However, this approach has already been used for the handling of HRMS data from various natural organic matter ([Heaton et al., 2009](#); [Mazzoleni et al., 2010](#)). [Hockaday et al. \(2009\)](#) have shown that average ratios weighted by intensities show good (within 15%) agreement with the bulk elemental analysis derived by classical methods. Since the residues we produce are too lightweight ($<100 \mu\text{g}$) for classical elemental analyses, we therefore reach an approximate value of the elemental composition of residues.

To obtain the abundance of CHO, CHNO or CHN groups, the weighted averages for each group are obtained

by dividing the sum the attribution intensities of a group by the total intensity of the dataset.

2.2.3. Aromaticity

When considering formulas of organic molecules, univocal information about the unsaturated character can be readily obtained. It is called the Double Bond Equivalent (DBE) parameter. It encompasses the number of double bonds and cycles in the structure. It is calculated as follows: $DBE = \frac{1}{2}(2C - H + N) + 1$. Average DBE are obtained from average stoichiometric formulas. Though univocal, DBE is difficult to correlate with molecular structure when considering a mixture of species with variable sizes (from 2 to 20 carbon atoms in our case) and variable amount of heteroatoms (N and O in our case), as the latter elements can contribute to the potential double bonds in the molecules. This is why Koch and Dittmar (2006) developed the concept of aromaticity index (AI), which derives the most conservative minimum density of double bonds between carbon atoms by taking into account the size of the molecule and the presence of heteroatoms in unsaturation formation (Koch and Dittmar, 2006; Wollrab et al., 2016). The larger is AI, the more aromatic is the carbon backbone. However, AI as defined by Koch and Dittmar appeared inconsistent for molecules containing a large amount of nitrogen. We preferred to use the new aromaticity equivalent parameter X_c , recently proposed by Yassine et al. (2014) and calculated as follows $X_c = \frac{2C+N-H-2mO}{DBE-mO} + 1$ where m is the fraction of oxygen atoms involved in the π -bond structure of the compound (0 for alcohol, 1 for ketones, 0.5 for carboxylic). If $DBE \leq mO$, then $X_c = 0$. Taking into account infrared analysis of the residue (Danger et al., 2013), we roughly consider that 50% of oxygen atoms are double bounded to carbon as carbonyl therefore $m = 0.5$. Attributions with $X_c < 2.5$ are considered as aliphatic; those with $2.5 \leq X_c < 2.7$ are considered as aromatic; and those

with $2.7 \leq X_c$ should contain condensed aromatic structures.

3. ANALYSIS OF THE WHOLE ATTRIBUTIONS DISTRIBUTION

3.1. Estimation of molecular groups

Van Krevelen representations of VHRMS spectra (Wu et al., 2004) provide an insight into the group composition of the analyzed mixture. We obtain 1486 and 1043 attributions in negative and positive ESI mode, respectively.

The Van Krevelen representations of the negative ionization mode are displayed in Fig. 1. The representation (H/C;O/C) (Fig. 1A) shows that some species are present at abscissa 0. This means that molecular ions containing only C, H and N atoms are detected in the sample. The same trend is observed for the representation (H/C;N/C) (Fig. 1B), which implies that molecular ions containing only C, H and O atoms are also present. The other attributions in the (H/C;N/C) include all CHNO and CHN molecular ions while in the (H/C;O/C) representation, other attributions refer to CHNO and CHO species. Consequently, we identify in the negative mode, three different molecular groups: CHN, CHO and CHNO. In contrast to the negative mode, the positive mode does not present any CHO species since no attributions are observed at abscissa 0 in the (H/C;N/C) representation (Fig. 2B). In the positive mode, only CHN and CHNO molecular ions are detected.

The comparison between negative and positive modes shows that whereas N/C ratios present similar repartition in both modes (red dashed zone in Figs. 1B and 2B), for the O/C ratios, a large part of species detected in the negative mode are absent of the positive mode (zone delimited by the red dashed line in Figs. 1A and 2A). Between these modes the average O/C ratio evolves from 0.4 in negative

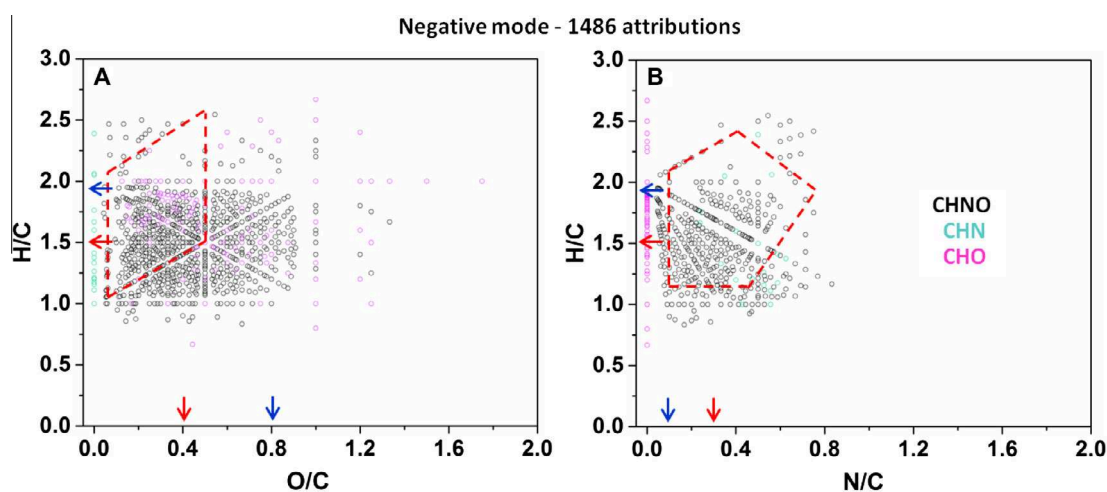


Fig. 1. 2D van Krevelen representation H/C vs O/C (A) or H/C vs N/C (B) for the whole dataset of attributions obtained in negative ESI. The color code represents the different groups CHNO (black), CHN (cyan) and CHO (magenta). The red dashed line delimits the zone of highest density for ions observed in positive mode. Red arrows refer to the average values of the attribution number for H/C, N/C or O/C, and blue arrows refer to weighted average values. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

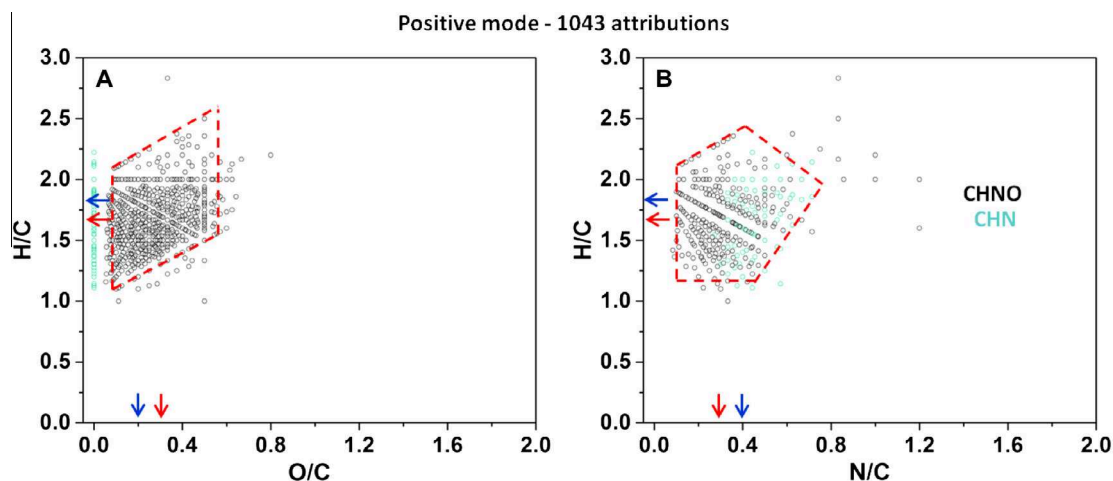


Fig. 2. 2D van Krevelen representation H/C vs O/C (A) or H/C vs N/C (B) for the whole data obtained in positive ESI. The color code represents the different groups CHNO (black), CHN (cyan) and CHO (magenta). The red dashed line delimits the zone of highest density of ions observed in positive mode. These zones are reported in the negative mode for ion distribution comparison. Red arrows refer to the average values of the attribution number for H/C, O/C or N/C, and blue arrows refer to weighted average values. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Comparisons of the Average (A) and intensity Weighted Average (WA) ratios of H/C, N/C or O/C for positive and negative ESI, and the integral of both modes.

Ratios	Initial Ice	Residue							
		Negative ESI		Positive ESI		Both Modes		Danger et al. (2013)	Murchison
		A	WA	A	WA	A	W A		
H/C	13	1.5	1.9	1.7	1.8	1.6	1.8	1.5	1.5
N/C	1	0.3	0.1	0.3	0.4	0.3	0.2	0.4	0.03
O/C	4	0.4	0.8	0.3	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2

mode to 0.3 in positive mode, and is constant for N/C (Table 1). Species detected in negative mode are slightly enriched in O.

The CHNO group is the largest (summing negative and positive mode) in average number of attributions (92%) and in abundance (65%), followed by the CHO group (average 5%, weighted average 19%) and the CHN group (average

3%, weighted average 16%) (Fig. 3). Consequently, the molecular diversity observed in such residue comes mainly from the CHNO group, but the abundance is amplified in CHO and CHN species.

3.2. Elemental composition of the residue

The comparison between unweighted and weighted elemental ratios is shown in Table 1 for each ionization mode. In negative mode, the unweighted average O/C and N/C ratios are rather similar, whereas the weighted values are very different. This implies that a small proportion of molecules containing an excess of oxygen compared to nitrogen are present with high intensities. The CHO group is emblematic of such behavior, with a low number of attributions (5%), while representing 19% of the total abundance (Fig. 3). The same effect is observed for the positive mode except that it reveals an excess of nitrogen, correlated with CHN group, which represents a low number of attributions (3%) with high intensities (16% of the weighted values). This effect can be explained by either a higher abundances of the corresponding molecules or a better ionization yield, that would be indicative of specific chemical functions in negative mode (e.g. carboxylic acids compared to alcohol, aldehyde or keto functions in the CHO group) and specific chemical functions in positive mode (e.g. amines compared

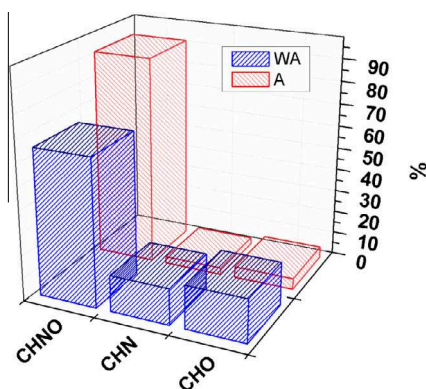


Fig. 3. Representations of the percentage of the different groups forming the residue considering their respective number of attributions (A) or their abundances (WA) (weighting each group by attribution intensities). The integral of attributions from negative and positive ionization modes are taken into account.

to nitriles or imines for the CHN group). Considering the molecular continuity between CHN, CHNO and CHO, and considering the identical activation process generating all the species, one can expect that the chemical functions are similar in all groups. The amplification of the signals for the two extreme groups is probably the signature of the abundant amide like or zwitterionic-like structures in the CHNO group, operating like a buffer and leading to some kind of reduced ionization yield, while the two extreme groups, lacking the counter ion, would be easily revealed by their loss or capture of protons.

An estimate of the elemental composition of the residue is obtained by averaging negative and positive ratios. The unweighted elemental composition is rather coherent with the one obtained by Danger et al. with the MDvEM and isotopically enriched samples approach (Danger et al., 2013). The VHRMS thus provides coherent ratios though two different methods are used. The values (Table 1) show similar average ratios for N and O while weighted average ratios show a deficit of N. This implies that molecules bearing high amount of O have contrasted high intensities in the sample. Finally, we can compare with elemental abundance ratios in the initial ice. While the carbon is very deficient in the ice, it is increased by a factor 10 in the residue. Nitrogen is also amplified by a factor 4. This indicates that molecules formed by the activation of ice consist of an extensive carbon backbone on which some chemical functions bearing oxygen and/or nitrogen are present. The amplification of N is indicative of the increased reactivity of ammonia toward its addition to carbon, compared to water, which is acting as a matrix and reaction intermediate.

3.3. Estimation of the carbon backbone in CHN, CHNO and CHO groups

In this section, the aromaticity equivalent (X_c) (Yassine et al., 2014) is used to derive an insight on the carbon backbone in the residue. X_c quantifies the density of double bonds between carbon atoms by considering the role of heteroatoms in the unsaturation budget. Fig. 4 displays the repartition of molecular attributions for the integral of attributions and for each group according to X_c . 60% of the molecular attributions have aliphatic structure ($X_c < 2.5$ or $\text{DBE} < 4$) with an average DBE of 4. π bonding is mainly shared between O and N. An important amount of unsaturated functions with N or O has thus to be considered such as amide or carboxylic acids. Some C=C or aliphatic ring can form the carbon backbone. Beyond those 60%, 31% of the whole distribution should present at least one aromatic structure, while the last 9% have condensed aromatic structures. X_c correlates with N and anti-correlates with O contents (average stoichiometric formulas from low to high X_c is given in Fig. 4). This suggests that aliphatic structures present mainly carboxylic acid, ketone and alcohol, that aromatic structures are impoverished in O, and that N is part of aromatic rings, nitriles or amides.

Contrasted information is observed for the minor groups the CHN and CHO. 99% of the molecular attributions of the CHO group are aliphatic (average $\text{DBE} = 2$). On the contrary, the CHN group present 83% of its attributions in aromatic zones ($X_c \geq 2.5$) suggesting aromatic structures including nitrogen atoms. 17% of the remaining attributions are aliphatic structures with a high degree of

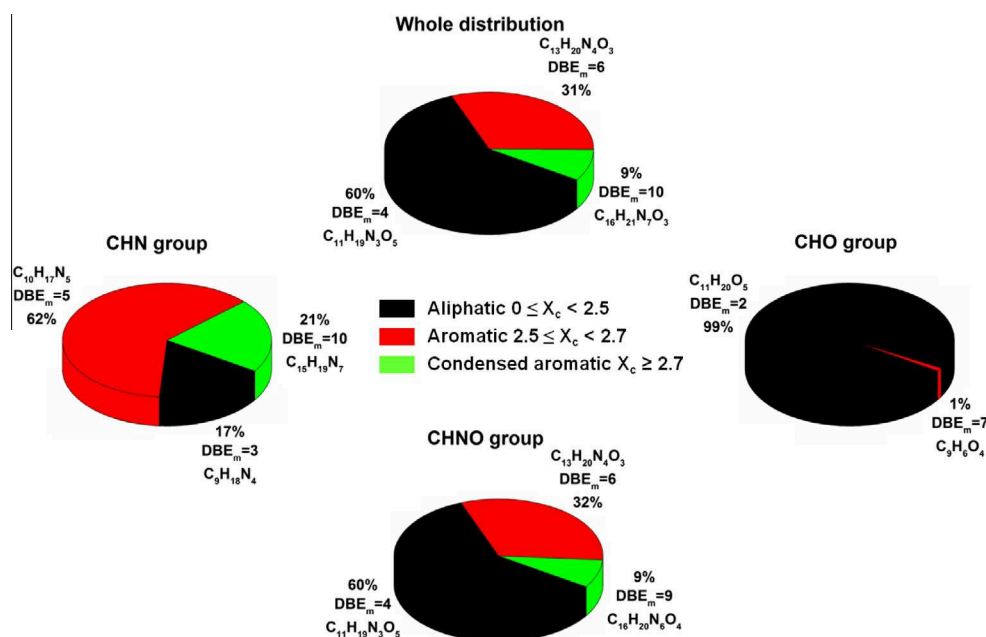


Fig. 4. Estimation of the unsaturation of the carbon backbone of molecular attributions based on the evolution of the aromaticity equivalent (X_c) for the whole distribution, CHNO, CHN and CHO groups. $0 \leq X_c < 2.5$ or $\text{DBE} < 4$ is associated to aliphatic backbone with unsaturation on heteroatoms, $2.5 \leq X_c < 2.7$ and $\text{DBE} \geq 4$ is associated with structures including at least one aromatic ring and $X_c \geq 2.7$ with $\text{DBE} \geq 4$ is associated with structure including condensed aromatic systems. X_c was derived from Yassine et al. (2014), considering that 50% of O is double bonded.

unsaturation (average DBE = 5) that can correspond to an important amount of nitrile or imine functions.

4. MOLECULAR FAMILIES IN THE RESIDUE

4.1. Partition of the Van Krevelen diagram

To enhance the characterization of the different types of molecular families in complex samples, some authors have developed a specific cartography based on analyses of natural organic matter. This cartography defines zones in the van Krevelen diagram that are representative of molecular families (Hertkorn et al., 2008; Hockaday et al., 2009; Ohno et al., 2010; Wollrab et al., 2016). We evaluate the benefit of this cartography to our sample in order to tentatively derive information on the evolution of oxygen and nitrogen content across CHNO and CHO groups. It has to be clear that we cannot use this cartography to conclude on the presence of specific molecules such as protein or carbohydrate.

Eight zones are shown in Fig. 5. Zone 1 corresponds to saturated species, from hydrocarbons to alcohols; zone 2a corresponds to long alkyl chains including aldehyde or carboxylic acid functions; zone 2b to molecules with higher oxygen content and zone 2c to molecules further enriched in oxygen, of carbohydrate type; zone 3a corresponds to unsaturated hydrocarbons containing aromatic cycles impoverished in oxygen; zone 3b to lignin-like structures, zone 3c to molecules with weakly aromatized structures enriched in oxygen; and zone 4 to condensed aromatic structures including oxygen.

Fig. 6 shows the number of attributions in the residue associated to the different zones by taking into account both negative and positive ESI modes for CHNO and CHO groups. The attributions encompass three main zones having the same proportion (zones 2a, 2b and 3b with ~30% each). Two of the families (zone 2a and 2b) regroup linear or ramified aliphatic chains weakly unsaturated and bearing various chemical functions such as esters, amides, alcohols or amines (average DBE = 4). The third family (zone 3b) regroups molecules carrying similar chemical

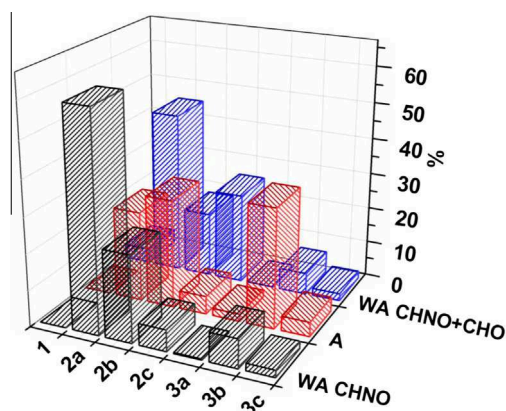


Fig. 6. Representation of the proportions of the molecular families by regrouping CHO and CHNO groups in the residue. Data weighted by intensities (WA) or unweighted (A) are displayed. Zone 1: Fully saturated structure $\text{—OR/—NR}_1\text{R}_2$. Zone 2a: alkyl chains with $\text{CO}_2\text{H/CONH}_2$. Zone 2b: alkyl chains $(\text{—CO}_2\text{R})_n/(\text{—CONR}_1\text{R}_2)_n/\text{—NR}_1\text{R}_2$. Zone 2c: Alkyl chains enriched in O $(\text{—CO}_2\text{R})_n/\text{—OR}$ with low amount of N. Zone 3a: conjugated structures with possible phenyl groups enriched in N with few O functions. Zone 3b: conjugated structures with possible phenyl groups $(\text{—CO}_2\text{R})_n/(\text{—CONR}_1\text{R}_2)_n/\text{—NR}_1\text{R}_2$. Zone 3c: conjugated structures with possible phenyl groups, enriched in O with few N functions; zone 4: highly aromatic structures with O and N functions.

functions but on more unsaturated carbon backbone (average DBE = 7) with possible aryl groups. Two other molecular families are made of molecules enriched in O with a carbon backbone presenting mainly low degrees of unsaturation (zone 2c) and high unsaturations with possible aryl group (zone 3d). 1% of molecules are fully saturated (zone 1) and 2% correspond to conjugated structures with low amount of oxygen (zone 2a). To obtain some information about the abundance of each family in the residue, the number of attributions in each zone was weighted by intensities (Fig. 6 WA CHNO + CHO). This results in an increase to 64% of the molecules in zone 2a. The percentage of zones

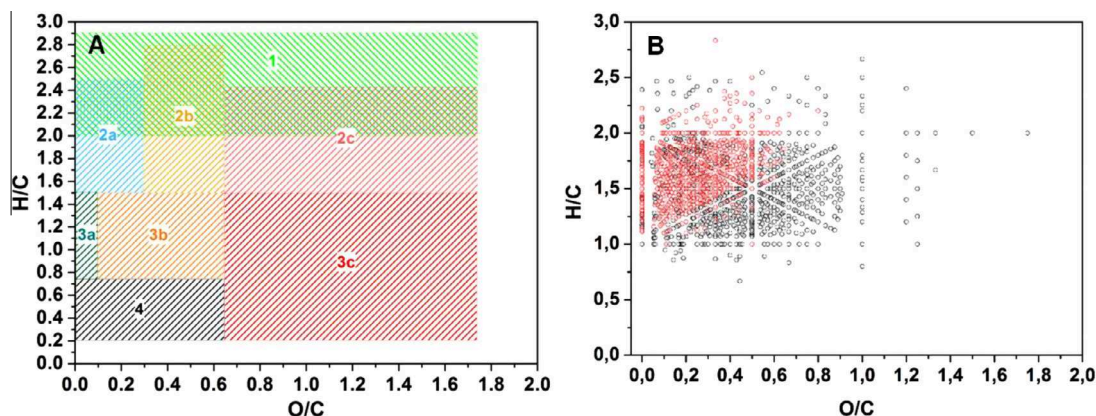


Fig. 5. Van Krevelen partitions of VHRMS data from complex mixtures using the zone partitions presented in the literature (Sleighter and Hatcher, 2007; Hockaday et al., 2009) (A), and of attributions in positive (red) and negative (black) ESI modes (B) showing the repartition across zones detailed in (A). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2b and 3b decreases, suggesting that attributions in these two zones present lower intensities. Zone 2c increased compared to unweighted values, implying that a few attributions in this zone present high intensities. Fig. 6 displays also the intensity weighted values of CHNO. Similar abundances are observed except for zone 2c which present a much lower abundance than CHNO + CHO weighted values (5% vs 22%). This variation shows that in zone 2c, CHO attributions exhibit large intensities confirming the elemental ratios observed in the negative mode (Table 1).

4.2. Evolution of the amounts of nitrogen and oxygen across the molecular families

The partition described above gives interesting information on the potential molecular families present in the residue. However, it only takes into account the O/C ratio and not the N/C ratio. Therefore, we only have information with this 2D representation on the evolution of the O/C ratio along the distribution. To obtain, in a same representation, information on O/C and N/C evolution, the van Krevelen diagram of the CHNO group is represented in three dimensions (H/C;O/C;N/C) (Fig. 7A). Since reading a 3D diagram is difficult on a 2D representation, each attribution is projected on the planes (H/C;O/C), (H/C;N/C) and (O/C;N/C) (Figs. 7B and S1). The cartography described in Section 4.1 is superimposed as colors on the (H/C;O/C) plane of the 3D Van Krevelen diagram for negative mode, in Fig. 7B and positive mode in S1.

In the negative mode, a high dispersion is observed in (H/C;O/C) revealing the high variability of H/C and O/C inside the CHNO group. If this projection is compared to (H/C;N/C), an important reduction of the variability is observed. The zones exhibit an important decrease of the attribution dispersion in the plane (H/C;N/C). Compared to O/C, the N/C ratio is more homogeneous, implying a superimposition of numerous attributions, which leads to this reduction. In the (O/C;N/C) plane, a reduction of the variability is also observed, but to a minor extent. In terms of measured variability (standard deviation, σ), a high diversity is measured for the H/C ($\sigma = 0.3$) ratio followed by the O/C ratio ($\sigma = 0.2$), the lowest variability being observed for the N/C ratio ($\sigma = 0.15$).

This representation also provides a view of the evolution of nitrogen and oxygen along the distribution. When the O/C ratio increases, the N/C ratio decreases in the plane (O/C;N/C). For instance, in this plane, zone 2a presents the lowest amount of oxygen relatively to carbon (O/C ~ 0.05) and the highest amount of nitrogen (0.4 < N/C < 0.7). Furthermore, when the H/C ratio increases, the N/C ratio also increases (N/C;H/C). On the other hand, zones 2c and 3c present an important homogeneity in the N/C ratio visible by a decrease of the attribution dispersion due to their superposition in the (O/C;N/C) plane. These zones include molecules strongly enriched in oxygen (0.65 < O/C < 1.65) compared to nitrogen (0.05 < N/C < 0.30). Zones 2a, 2b and 3b are intermediate zones. A similar evolution is observed for the positive ionization mode (Fig. S1).

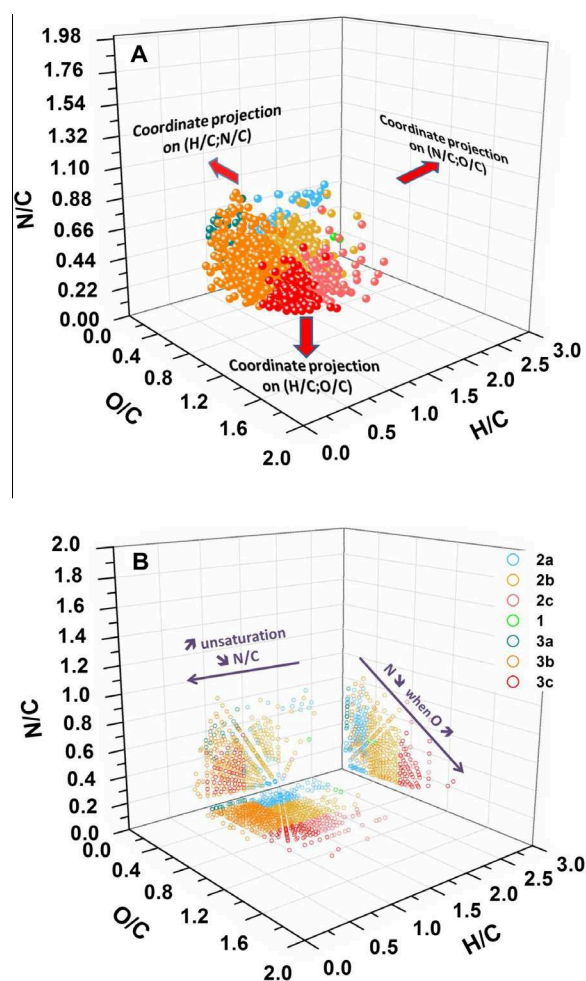


Fig. 7. Van Krevelen representations for the CHNO group obtained in negative ESI mode. (A) 3D Van Krevelen diagram (H/C;O/C;N/C) presenting the whole distribution, (B) the projection of attributions on the 3 planes. The color map relates to the zone partition defined Section 4.1 and Fig. 5. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4.3. Evolution of the carbon backbone across molecular families

In this section, the aromaticity equivalent parameter (X_c) is calculated and used to refine the description of the carbon backbone structure for each zone defined in Section 3.3. Table 2 shows, for CHNO and CHO groups, the average stoichiometric formulas considering attributions from both negative and positive modes.

The corresponding DBE and estimated carbon backbone is also reported. For the CHNO groups, the backbone is aliphatic in zones 1, 2a, 2b and 2c. The molecular unsaturation is carried by chemical functions such as carboxylic acid, amide or aldehyde. As observed in the 3D van Krevelen, the N content is anti-correlated with the O content (from zone 2a to 2c). Compared to the zone 2c, the zone 3c presents exactly the same O/N ratio and probably

Table 2

Averages of stoichiometric formulas for CHNO and CHO groups in each zone, as well as their corresponding carbon backbone based on their X_c and double bond equivalent (DBE). Data from negative and positive modes are both taken into account. n.d.: no attributions in the zone.

Zones	Groups	Averages		
		Stoichiometric formula	DBE	Carbon backbone
1	CHNO	n.d.	n.d.	n.d.
	CHO	C ₅ H ₁₂ O ₄	0	Aliphatic ($X_c = 0$)
2a	CHNO	C ₁₃ H ₂₃ N ₅ O ₃	5	Aliphatic ($X_c = 2.4$)
	CHO	C ₁₇ H ₃₂ O ₄	2	Aliphatic ($X_c = 0$)
2b	CHNO	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₅	4	Aliphatic ($X_c = 1.7$)
	CHO	C ₁₃ H ₂₄ O ₆	2	Aliphatic ($X_c = 0$)
2c	CHNO	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₇	3	Aliphatic ($X_c = 0$)
	CHO	C ₇ H ₁₄ O ₄	1	Aliphatic ($X_c = 0$)
3a	CHNO	C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O	9	Condensed Aromatic ($X_c = 2.8$)
	CHO	n.d.	n.d.	n.d.
3b	CHNO	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₄	7	Aromatic ($X_c = 2.6$)
	CHO	C ₁₀ H ₁₄ O ₅	4	Aliphatic ($X_c = 1.7$)
3c	CHNO	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₇	6	Aliphatic ($X_c = 2.2$)
	CHO	C ₆ H ₈ O ₆	3	Aliphatic ($X_c = 0$)

aliphatic structures, but the DBE is higher in zone 3c. This implies an increase of the unsaturation of the carbon backbone as well as possible alicyclic structures, while the same sort of chemical functions are present. As already observed, zone 3a shows the highest amount of N (e.g. C₁₄H₁₈N₆O), with the highest X_c . Condensed aromatic structures can be considered with N mainly included in aromatic cycles. Finally, zone 3b holds an equal amount of N and O, with an average X_c of 2.6 (average DBE = 7) implying the presence of at least one aromatic cycle (DBE = 4) and the rest of unsaturation included in carbonyl chemical function such as amides, ketones, aldehydes or carboxylic acids. Examples of chemical structures related to average stoichiometric formulas of each zone are displayed in Table S1. The CHO group shows a limited diversity in its carbon backbone as aliphatic linear or cyclic structures are always predicted with unsaturations carried by O such as aldehyde, carboxylic acids or ketones.

5. DISCUSSION

5.1. Comparison with previous VHRMS analyses

In a previous contribution using VHRMS analysis (Danger et al., 2013), we showed that the photoprocessing of an ice containing H₂O:CH₃OH:NH₃ and subsequently warmed to 300 K produces an important molecular build-up and diversity with molecules having masses up to 4000 Da. A new data representation, Mass Defect vs. Exact Mass, definitely demonstrated, using samples enriched with ¹²C or ¹³C methanol, that the molecular diversity comes from the ice processing and that contamination was limited. This representation also allowed deriving an average stoichiometric formula.

In the present contribution, we pursued our investigation on the molecular content of the residue using new data representations and treatments. Our objectives were to derive new information in the molecular constitution of

the residue as well as on the molecular structures it contained. The van Krevelen approach highlights the presence of three different molecular groups CHNO, CHO and CHN, among which CHNO is most abundant. For the whole distribution, the aromaticity equivalent (X_c) showed that a large part of the carbon backbone of these molecules is aliphatic (60%) with linear or cyclic structures, unsaturation being mainly carried by chemical functions such as amide, carboxylic acids, ketones or aldehydes as well as nitriles. Aromatic structures represent 31% of the whole distribution, while 9% of molecules are condensed aromatic structures. Selecting a specific molecular group shows that the CHNO group follows the same distribution as the whole distribution, while the CHN group presents molecules with higher amount of aromatic structures, and, on the contrary, the CHO group presents the highest amount of aliphatic structures. Finally, we show that nitrogen and oxygen contents are inversely correlated. Fig. 8 summarizes the information. It unifies the family zones defined in Section 4 (Table 2) in three regions. The first region grouping zones 2a and 3a (Table 2) presents nitrogen rich molecules, a second region grouping zones 2c and 3c (Table 2) contains oxygen rich molecules, while the third region (2b and 3b (Table 2)) corresponds to a similar amount of nitrogen and oxygen. The superimposition of the X_c shows that the first region (molecules rich in nitrogen) contains on the average a large part of aliphatic structures with high DBE and some aromatic cycles, the second region (molecules rich in oxygen) present mainly aliphatic structures with low DBE. Finally, the third region (equal amount of nitrogen and oxygen) presents mainly aliphatic structures with high DBE and/or aromatic cycles.

Elemental ratios were also estimated based on stoichiometric formulae attributions in the range 50–400 m/z and give average values H/C = 1.6, N/C = 0.3 and O/C = 0.3. The results are coherent with our previous analysis (H/C = 1.5, N/C = 0.4, O/C = 0.4). The weighted values diverge of the unweighted values revealing intensity

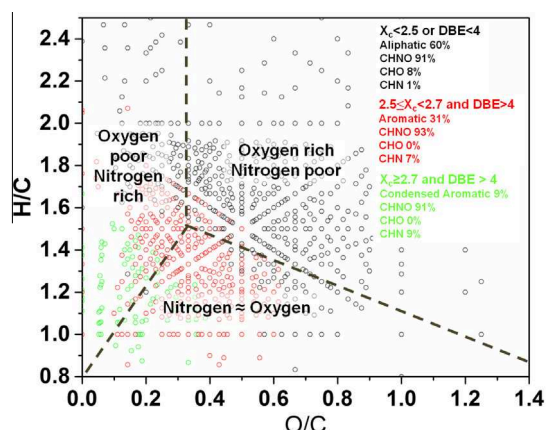


Fig. 8. Van Krevelen representation (O/C;H/C) summarizing up results obtained in this work. Dashed lines delimit the average O/N variability. The color map refers to key levels of X_c (aromaticity equivalent parameter). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

heterogeneity along the distribution ($H/C = 1.8$, $N/C = 0.2$ and $O/C = 0.5$).

Our approach, though simple, appears relevant for a rapid overview of chemical species in complex samples. Other analytical methods such as NMR, GC–MS and HPLC–MS have to be performed to constrain more rigorously the real structures of molecules. However, our strategy provides important clues for the development of analytical protocols related to the complementary studies focused at the structural analyses. Furthermore, this work is a first step in describing the link between the ice and residue composition as well as the subsequent residue treatments, once formed (such as further irradiation, hydrolysis, etc.).

5.2. Comparison: residue analogue versus soluble organic matter of meteorites

We tentatively compare our dataset with results from meteorites by VHRMS (FTICR/MS) using a similar ionization method (Schmitt-Kopplin et al., 2010). The resolving power of the FTICR/MS apparatus is higher than FT-Orbitrap (from 500,000 to 1,200,000 at m/z 400), which provides ability to perform additional attributions at higher m/z . The molecular diversity of the fraction recovered by methanol extraction (i.e. the soluble organic matter) of meteorites is highly variable and strongly dependent on the chemical and physical historicity of the considered meteorites (Schmitt-Kopplin et al., 2012; Jenniskens et al., 2014; Hertkorn et al., 2015). The number of molecular attributions ranges from 600 for ordinary chondrites to more than 15,000 for the Murchison pristine carbonaceous chondrite (negative ESI in the range m/z 150–1000). In our case, for the negative ESI mode, 1500 signals have been attributed in the range m/z 50–400. The CHNO group represents 92% of the total attribution followed by CHO (5%) and CHN (3%). Considering only C, H, O and/or N

attributions in Murchison, CHNO is also the most abundant group (77%) followed by CHO (33%) (Schmitt-Kopplin et al., 2010; Hertkorn et al., 2015). In ordinary chondrites, the CHO group is more abundant than CHNO group as well as in natural organic matter (Schmitt-Kopplin et al., 2012; Keil et al., 2015). In Murchison, in negative ESI mode, CHNO molecules seem to present higher aromaticity than the CHO group, which presents a more pronounced aliphatic character. In our sample, in the negative mode, 41% of CHNO attributions can be described as aromatic ($X_c > 2.5$, Fig. 4), while 99% of the CHO group can be considered as aliphatic ($X_c < 2.5$, Fig. 4). The soluble organic matter of our residue can thus be considered an analogue of the Murchison one. However, differences are also present. For instance, an important variation concerns the N content, which is highlighted by elemental ratios which are $H/C = 1.55$, $N/C = 0.03$, $O/C = 0.2$ for Murchison (Schmitt-Kopplin et al., 2010), and $H/C = 1.8$, $N/C = 0.2$ and $O/C = 0.5$ for our residue. This is mainly due to the initial composition of the ice used for the production of residues, which overestimates the amount of N as compared to the one present in real astrophysical ices. Furthermore, in our experiment, we do not take into account the secondary alteration and the mineral phases that could induce important bias in the heteroatom composition.

Finally, we tentatively estimate the concordance between zones defined in this work and the Murchison compounds. As we had no access to soluble organic matter of meteorites for this study and thus could not analyze it with the same techniques used for the residue analysis, a literature search on the nature of organics present in Murchison was performed. As a first approach, we use data obtained from targeted (to specific molecular families) analyses (Pizzarello et al., 2006). Even if this is not the best way to obtain an unambiguous comparison, this approach provides some clues at the similarities between our residue and Murchison. The concordance between the zones defined in this work and the Murchison compounds are reported in Table 3, considering the molecular structures detailed in Pizzarello et al. (2006).

Only molecular families of Murchison bearing C, N, H and O atoms that could be ionized in ESI mode are used

Table 3

Repartition of the different compounds detected in the Murchison meteorite into zones used for the analysis of residue analogues. The compounds abundances are reported from Pizzarello et al. (2006).

Residue family	Murchison		
	Compounds	ppm	%
1	Saturated polyols	14	3
2a	Carboxylic acids	300	59
2b	Dicarboxylic acids	30	20
	Amino acids	60	
	Hydroxy acids	15	
2c	Unsaturated polyols	30	6
3a	N-heterocycle	7	1
3b	Pyridine carboxylic acids	7	11
	Dicarboxyimides	50	

here. For instance, hydrocarbons are not taken into account. Carboxylic acids that have been detected in CM2 meteorites with a carbon number up to 11 have been considered as mainly present in the zone 2a. Dicarboxylic acids, hydroxy acids and amino acids that present an increase of their O/C ratios compared to the previous carboxylic acids are assigned to zone 2b. Polyols have also been detected in Murchison. These compounds have to be split between saturated and unsaturated structures. Some saturated polyols have been detected and are related to zone 1. The most abundant is glycerol (15 ppm), other structures being detected at much lower concentrations (Cooper et al., 2001). We estimate the abundance of unsaturated polyols to 30 ppm, these being related to zone 2c. *N*-heterocycles are related to zone 3a, while pyridine carboxylic acids and dicarboximides are related to zone 3b. We do not take into account zone 4 since no attributions were detected in our residue in this zone, while in meteorites, polar PAH could be related to such zone. However, these compounds are poorly ionized with ESI. We did not find any molecular structure in meteorites that could fit in zone 3c.

Fig. 9 displays the comparison of the percentage of our residue families weighted by intensities (Fig. 6) with the percentage of families identified in the Murchison meteorite (Table 3). We use the weighted values since they are related to molecular abundances as are meteoritic data (Table 3). A striking correlation is observed: the most abundant zones in Murchison (2a, 2b, 2c and 3b) present roughly similar proportions to those observed in the residue. The correlation is even better if we only take into account the most abundant CHNO group of the residue. In this case, relative abundances are almost identical. The repartition of molecules in Murchison implies higher aliphatic molecules since zones 2a, 2b and 2c are among the most abundant. As in our residue, zone 3b represents the most abundant aromatic molecules. We have to be careful about conclusions that could be deduced from these similarities. This tentative

comparison needs confirmation by additional studies using the exact same protocol (VHRMS using ESI) and data processing with the van Krevelen diagrams on primitive carbonaceous materials extracted from meteorites (such as Murchison or any related meteorite).

The comparison between residues from photo-processed ice analogue and meteorites shows that this process leads to an organic matter presenting similarities with the soluble organic matter of a carbonaceous chondrite. Other experiments, such as variation of the proportion of reactants in the initial ice or secondary alteration simulations (like aqueous alteration), have to be performed to evaluate if these similarities could be further correlated to specific types of meteorites. If such correlation is obtained, this would provide important information on the possible origin of part of extraterrestrial organic matter, i.e. from the photo and thermo chemistry of simple ices.

Considering the important amounts of ices observed in molecular clouds that represent the largest part of the solid molecular material in these environments, photo- and thermochemistry must play an important role in the production of organic matter, at the end of the molecular cloud phase or even in the protoplanetary disk as suggested by Ciesla and Sandford (2012) and recently by Öberg et al. (2015). This will indeed result in a very complex organic matter that may be simulated in the laboratory in order to connect astrochemistry (in molecular clouds) with cosmochemistry (in meteorites), as suggested by Merouane et al. (2012) on a purely spectroscopic basis, when tentatively comparing the infrared spectroscopy results of some selected fragments from the Paris meteorite matrix material with those of a protostellar infrared source located in a molecular cloud.

6. CONCLUSIONS

In this paper, we describe data obtained from high resolution mass spectrometry analysis of an organic residue synthesized via chemical evolution of irradiated and thermally processed interstellar ice analogue. Our starting hypothesis is that this material may be used as a *template* for the soluble organic matter present in meteorites. Our goal was to obtain an insight into its global molecular composition in only one step without using any chemical treatment prior to analysis. From astrophysically relevant ices containing only water, methanol and ammonia deposited at 77 K, submitted to VUV irradiation and subsequently warmed-up to room temperature, thousands of molecules are formed, in striking resemblance to the analytical results obtained with Murchison using comparable VHRMS techniques. Here, the use of van Krevelen diagrams provides information about the different molecular groups present in the residue. Three groups of molecules have been identified: CHN, CHO and CHNO. The most abundant group is CHNO, followed by CHO and CHN. Most of the molecular species in the residue are formed of alkyl chains bearing various chemical functions such as carboxylic acids, esters, amides alcohol, aldehydes or amines. Some conjugated structures, especially for the CHN group, are found in lower proportions. Furthermore, the molecular attributions gave an estimate of the elementary general formulae for this

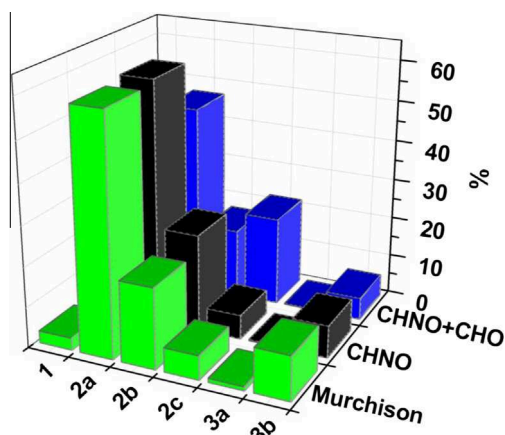


Fig. 9. Comparison of chemical families detected both in the SOM of the Murchison meteorite and in the residue analogue (both ionization modes) taking into account the values weighted by intensities. Note that both sets of data are *not* normalized. Zones are described in Section 4.

residue: weighted by intensity $H/C = 1.8$, $N/C = 0.2$ and $O/C = 0.5$ or unweighted $H/C = 1.6$, $N/C = 0.3$ and $O/C = 0.3$. We demonstrate here that VHRMS can be used to obtain a view of the molecular content in complex samples in one analytical step. This approach gives important complementary information to more specific and *de facto* limited analytical techniques such as GC–MS or LC–MS. This work is a first step toward the understanding of the chemical evolution of laboratory produced organic residues in terms of meteoritic soluble organic matter and possibly also considering the IOM (Insoluble Organic Matter). It will serve as a template for future comparisons of residues made from different physical and chemical conditions. In the future, analytical developments devoted to the understanding of the chemical composition of complex samples will benefit from the technical improvements of these methods. Finally, we show a clear resemblance between the molecular distributions observed in the residue with that of the SOM from Murchison. This result is an encouraging hint at the link between the laboratory organic residues, resulting from a plausible astrophysical scenario, and the organic matter present in meteorites issued from molecular cloud materials and later incorporated in the solar nebula, including minor bodies such as comets and asteroids, a process that may be quite expected as well in other exoplanetary systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the French national programs “Physique Chimie du Milieu Interstellaire” (P.C.M.I, Institut National des Sciences de l’Univers, Centre National de la Recherche Scientifique), the “Programme National de Planétologie” (P.N.P, INSU-CNRS), “Environnements Planétaires et Origines de la Vie” (E.P.O.V, CNRS), the CNES (Centre National d’Etudes Spatiales) from its exobiology program and a PhD grant from the Région Provence Alpes Côte d’Azur (PACA). This work was further supported by the ANR project VAHIIA (Grant ANR-12-JS08-0001-01) of the French Agence Nationale de la Recherche and the foundation Aix-Marseille University.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.014>.

REFERENCES

- Abou Mrad N., Duvernay F., Chiavassa T. and Danger G. (2016) Methanol ice VUV photo-processing: GC–MS analysis of volatile organic compounds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **458**, 1234–1241.
- Abou Mrad N., Duvernay F., Theulé P., Chiavassa T. and Danger G. (2014) Development and optimization of an analytical system for volatile organic compound analysis coming from the heating of interstellar/cometary ice analogues. *Anal. Chem.* **86**, 8391–8399.
- Ciesla F. J. and Sandford S. A. (2012) Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science* **80**, 1217291.
- Collings M. P., Anderson M. A., Chen R., Dever J. W., Viti S., Williams D. A. and McCoustra M. R. S. (2004) A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **354**, 1133–1140.
- Cooper G., Kimmich N., Belisle W., Sarinana J., Brabham K. and Garrel L. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature* **414**, 879–883.
- Danger G., Borget F., Chomat M., Duvernay F., Theulé P., Guillemin J. C., Le Sergeant d’Hendecourt L. and Chiavassa T. (2011) Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methenamine (CH_2NH), ammonia (NH_3), and hydrogen cyanide (HCN). *Astron. Astrophys.* **535**, A47.
- Danger G., Orthous-Daunay F., de Marcellis P., Modica P., Vuitton V., Duvernay F., Flandinet L., Le Sergeant d’Hendecourt L., Thissen R. and Chiavassa T. (2013) Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **118**, 184–201.
- Dartois E. (2005) The ice survey opportunity of ISO. *Space Sci. Rev.* **119**, 293–310.
- Gautier T., Carrasco N., Schmitz-Afonso I., Touboul D., Szopa C., Buch A. and Pernot P. (2014) Nitrogen incorporation in Titan’s tholins inferred by high resolution orbitrap mass spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **404**, 33–42.
- Greenberg J. M., Li A., Mendozagomez C. X., Schutte W. A., Gerakines P. A. and Degroot M. (1995) Approaching the interstellar grain organic refractory component. *Astrophys. J.* **455**, L177–L180.
- Heaton K. J., Sleighter R. L., Hatcher P. G., Hall W. A. and Johnston M. V. (2009) Composition domains in monoterpene secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7797–7802.
- Hertkorn N., Frommberger M., Wiit M., Koch B. P., Schmitt-Kopplin P. and Perdue E. M. (2008) Natural organic matter and the event horizon of mass spectrometry. *Anal. Chem.* **80**, 8908–8919.
- Hertkorn N., Harir M. and Schmitt-Kopplin P. (2015) Nontarget analysis of Murchison soluble organic matter by high-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry. *Magn. Reson. Chem.* **53**, 754–768.
- Hockaday W. C., Purcell J. M., Marshall A. G., Baldock J. A. and Hatcher P. G. (2009) Electrospray and photoionization mass spectrometry for the characterization of organic matter in natural waters: a qualitative assessment. *Limnol. Oceanogr. Methods* **7**, 81–95.
- Imanaka H. and Smith M. A. (2010) Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 12423–12428.
- Jenniskens P., Rubin A. E., Yin Q.-Z., Sears D. W. G., Sandford S. A., Zolensky M. E., Krot A. N., Blair L., Kane D., Utas J., Verish R., Friedrich J. M., Wimpenny J., Eppich G. R., Ziegler K., Verosub K. L., Rowland D. J., Albers J., Gural P. S., Grigsby B., Fries M. D., Matson R., Johnston M., Silber E., Brown P., Yamakawa A., Sanborn M. E., Laubenstein M., Welten K. C., Nishiizumi K., Meier M. M. M., Busemann H., Clay P. L., Caffee M. W., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Glavin D. P., Callahan M. P., Dworkin J. P., Wu Q., Zare R. N., Grady M., Verchovsky S., Emel’Yanenko V., Naroenkov S., Clark D. L., Girten B. and Worden P. S. (2014) Fall, recovery, and characterization of the Novato L6 chondrite breccia. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1388–1425.
- Keil K., Zucolotto M. E., Krot A. N., Doyle P. M., Krot T. V., Greenwood R. C., Franchi I. A., Wasson J. T., Welten K. C.,

- Caffee, Sears D. W. G., Riebe M., Wieler R., Santos E., Scorzelli R. B., Gattacceca J. and Lagroix F. () The Vicência meteorite fall : a new unshocked (S1) weakly metamorphosed (3. 2) The Vice LL chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 1089–1111.
- Koch B. P. and Dittmar T. (2006) From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 926–932.
- van Krevelen D. W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* **29**, 269–284.
- Mazzoleni L. R., Ehrmann B. M., Shen X., Marshall A. G. and Collett J. L. (2010) Water-soluble atmospheric organic matter in fog: exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3690–3697.
- Merouane S., Djouadi Z., d'Hendecourt L. L. S., Zanda B. and Borg J. (2012) Hydrocarbon materials of likely interstellar origin from the Paris meteorite. *Astrophys. J.* **756**, 154.
- Mispelaer F., Theule P., Aouididi H., Noble J., Duvernay F., Danger G., Roubin P., Morata O., Hasegawa T. and Chiavassa T. (2013) Diffusion measurements of CO, HNCO, H₂CO and NH₃ in amorphous water ice. *Astron. Astrophys.* **555**, A13.
- Muñoz-Caro G. M. and Schutte W. A. (2003) UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: new infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.* **412**, 121–132.
- Oberg K. I., Garrod R. T., van Dishoeck E. and Linnartz H. (2009). *Astron. Astrophys.* **504**, 891–913.
- Öberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., van den Broek S., van Dishoeck E. F., Bottinelli S., Blake G. A. and Evans N. J. (2011) The spitzer ice legacy: ice evolution from cores to protostars. *Astrophys. J.* **740**, 109.
- Öberg K. I., Guzman V. V., Furuya K., Qi C., Aikawa Y., Andrews S. M., Loomis R. and Wilner D. J. (2015) The comet-like composition of a protoplanetary disk as revealed by complex cyanides. *Nature* **520**, 198–201.
- Ohno T., He Z., Sleighter R. L., Honeycutt C. W. and Hatcher P. G. (2010) Ultrahigh resolution mass spectrometry and indicator species analysis to identify marker components of soil- and plant biomass-derived organic matter fractions. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 8594–8600.
- Ohno T., Parr T., Gruselle M. I., Fernandez I. J., Sleighter R. L. and Hatcher P. G. (2014) Molecular composition and biodegradability of soil organic matter: a case study comparing two new England forest types. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7229–7236.
- Pizzarello S., Cooper G. W. and Flynn G. J. (2006) The Nature and Distribution of the Organic Material in Carbonaceous Chondrites and Interplanetary Dust Particles. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 625–651.
- Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R. D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G. and Hertkorn N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 2763–2768.
- Schmitt-Kopplin P., Herir M., Kanawati B., Tzozis D., Hertkorn N. and Gabelica Z. (2012) Chemical footprint of the solvent soluble extraterrestrial organic matter occluded in Soltmany ordinary chondrite. *Meteorites* **2**, 79–92.
- Sleighter R. L. and Hatcher P. G. (2007) The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter. *J. Mass Spectrom.* **42**, 559–574.
- Theule P., Duvernay F., Danger G., Borget F., Bossa J. B., Vinogradoff V., Mispelaer F. and Chiavassa T. (2013) Thermal reactions in interstellar ice: a step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Adv. Space Res.* **52**, 1567–1579.
- Vinogradoff V., Fray N., Duvernay F., Briani G., Danger G., Cottin H., Theule P. and Chiavassa T. (2013) Importance of thermal reactivity for hexamethylenetetramine formation from simulated interstellar ices. *Astron. Astrophys.* **551**, A128.
- Wollrab E., Scherer S., Aubriet F., Carré V., Carlomagno T., Codutti L. and Ott A. (2016) Chemical analysis of a “Miller-Type” complex prebiotic broth. *Orig. Life Evol. Biosph.* **46**, 149–169.
- Wu Z., Rodgers R. P. and Marshall A. G. (2004) Two- and three-dimensional van Krevelen diagrams: a graphical analysis complementary to the Kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband Fourier transform ion cyclotron resonance. *Anal. Chem.* **76**, 2511–2516.
- Yassine M. M., Harir M., Dabek-Zlotorzynska E. and Schmitt-Kopplin P. (2014) Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: aromaticity equivalent approach. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28**, 2445–2454.

Associate editor: Sara S. Russell

Article 5 – Cometary materials originating from interstellar ices: Clues from laboratory experiments



Cometary Materials Originating from Interstellar Ices: Clues from Laboratory Experiments

A. Fresneau¹, N. Abou Mrad¹, L. LS d'Hendecourt^{1,2,3}, F. Duvernay¹, L. Flandinet⁴, F.-R. Orthous-Daunay⁴,
V. Vuitton⁴, R. Thissen⁴, T. Chiavassa¹, and G. Danger¹

¹ Aix-Marseille Université, PIIM UMR-CNRS 7345, F-13397 Marseille, France; gregoire.danger@univ-amu.fr

² Univ. Paris-Sud, Université de Paris-Saclay, Astrochimie et Origines, Institut d'Astrophysique Spatiale, UMR 8617, Orsay F-91405, France

³ CNRS, Orsay F-91405, France

⁴ Université Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, Grenoble F-38000, France

Received 2016 December 21; revised 2017 February 15; accepted 2017 February 16; published 2017 March 15

Abstract

We use laboratory experiments to derive information on the chemistry occurring during the evolution of astrophysical ices from dense molecular clouds to interplanetary objects. Through a new strategy that consists of coupling very high resolution mass spectrometry and infrared spectroscopy (FT-IR), we investigate the molecular content of the organic residues synthesized from different initial ice compositions. We also obtain information on the evolution of the soluble part of the residues after their over-irradiation. The results give insight into the role of water ice as a trapping and diluting agent during the chemical evolution. They also give information about the importance of the amount of ammonia in such ices, particularly regarding its competition with the carbon chemistry. All of these results allow us to build a first mapping of the evolution of soluble organic matter based on its chemical and physical history. Furthermore, our results suggest that interstellar ices should lead to organic materials enriched in heteroatoms that present similarities with cometary materials but strongly differ from meteoritic organic material, especially in their C/N ratios.

Key words: astrochemistry – comets: general – techniques: spectroscopic – methods: laboratory: molecular – molecular processes – solid state: refractory

1. Introduction

The study of the organic matter found in extraterrestrial bodies such as comets and asteroids, as well as meteorites found on Earth, is an ongoing quest that started in the second half of the 20th century (Hayes 1967) and makes constant progress related to sampling performance, such as micrometric sample handling, sensitivity, and resolution. Mass spectrometry in situ analysis of cometary comae has revealed the presence of several organic molecules (Bockelée-Morvan et al. 2004), and glycine—the smallest of the amino acids—has been detected on comets 81P/Wild 2 (Elsila et al. 2009) and 67P/Churyumov–Gerasimenko (Altwegg et al. 2016) by the *Stardust* and *Rosetta* missions, respectively. By contrast, the soluble organic matter (SOM) from primitive meteorites has revealed hydroxy acids (Pizzarello et al. 2010), amino acids (Cronin & Moore 1971; Burton et al. 2014; Callahan et al. 2014), sugar derivatives (Cooper et al. 2001; Cooper & Rios 2016), and hydrocarbons (Martins et al. 2015). Untargeted analyses with very high resolution mass spectrometry (VHRMS) show that the SOM contains tens of thousands of different molecules (Schmitt-Kopplin et al. 2010).

Our work focuses on producing analogs of interstellar or pre-cometary ice and studying their chemical evolution throughout their exposure to energetic processes, such as those anticipated during the different steps of the formation of a solar system. We simulate this evolution in the laboratory (Greenberg et al. 1995). In this context, ices made of mixtures of H₂O, NH₃, and CH₃OH are first irradiated with VUV photons at Ly α (121 nm) and then heated to room temperature (295 K), leading to the production of a refractory organic residue (Briggs et al. 1992). Targeted gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) analyses of this residue show the

presence of amino acids (Nuevo et al. 2007) and sugars (de Marcellus et al. 2015; Meinert et al. 2016), for example. Untargeted analyses using VHRMS reveal that the residue contains thousands of molecules with molecular masses up to 4000 Da (Danger et al. 2013, 2016). Such diversity reminds us of the complex content of the SOM of meteorites (Schmitt-Kopplin et al. 2010; Somogyi et al. 2016) and suggests that residues formed in the laboratory from the energetic processing of interstellar/pre-cometary ice analogs can serve as interesting templates for studying the chemical evolution of organic matter in astrophysical environments.

The goal of this work is to present a new analytical strategy to get a better understanding of the chemistry at the origin of these organic residues. Through a global analysis of the residues using VHRMS and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), we investigate the impact of variations in the residue formation process (composition of the initial ice, effect of over-irradiation). These investigations provide an adequate representation of the data that gives insight into the condensed phase chemistry and could eventually allow prediction of the initial ice composition from which real extraterrestrial soluble organic material evolved.

2. Experimental Details

2.1. Residue Syntheses

The first step consists of producing samples that are considered analogous to the organic residues originating from the processing of icy mantles of interstellar grains. The experimental setup has been described in detail in previous work (Nuevo et al. 2007). Succinctly, a gas mixture containing H₂O, CH₃OH, and NH₃ is prepared in a stainless steel line pumped down to 10^{−6} mbar beforehand. The H₂O was purified

Table 1
Parameters Used for Each of the 15 Samples

H ₂ O:CH ₃ OH: NH ₃ Ratio	Deposition/Irra- diation (hr)	Over-Irradiation of the Residue	Number of Replicates
3:1:1	48	...	3
3:1:0.2	48	...	3
3:1:5	48	...	2
10:1:1	48	...	3
3:1:1	48	48 hr	3
3:1:1	16	...	1

with a Millipore Direct Q5 system, the CH₃OH (99.9%) was purchased from Aldrich, and the NH₃ (99.98%) was purchased from Messer. The mixture is then deposited on an MgF₂ window cooled down to 77 K inside a vacuum chamber (10⁻⁷ mbar). The gas condenses, and an ice forms on the window. During the ice buildup, an H₂ discharge lamp is used to irradiate the ice with VUV photons (mainly Ly α). After 48 hr of combined deposition and irradiation, the window is slowly warmed up to 295 K (~0.1 K minute⁻¹). The composition of the sample is monitored in situ with an FT-IR spectrometer attached to the vacuum chamber. The IR spectra (4000–1000 cm⁻¹, 500 scans, 2 cm⁻¹ resolution) allow control of the deposition rate and the composition of the ice, and they give us insight into the composition of the residue that remains on the surface of the window at room temperature. At this stage, some of the residues are VUV irradiated for an extra 48 hr at 295 K (without gas deposition). This is called “over-irradiation.” The residues are then retrieved from the vacuum chamber and placed inside stainless steel sample holders sealed under 1 atm of argon to avoid contamination until analysis. Fifteen samples were produced following the protocol. A list of the various parameters used for each sample is given in Table 1.

Although most features will be shared by all samples, the relative intensities of those features can vary between samples, depending on the composition of the initial ice (Table 1). To compare the spectra, we define a parameter α that allows us to follow the ratio between the IR bands located at 1745 cm⁻¹ (acid or ester groups) and 1665 cm⁻¹ (carbonyls containing nitrogen functions). Since we modify the fraction of nitrogen and oxygen in the initial ice, this parameter will allow a correlation with the amount of heteroatoms in residues:

$$\alpha = \frac{A_{1745 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1665 \text{ cm}^{-1}}},$$

where $A_{1745 \text{ cm}^{-1}}$ is the area of the ν_{CO} band of (nitrogen-free) ester or acid (f) at 1745 cm⁻¹ and $A_{1665 \text{ cm}^{-1}}$ is the area of the ν_{CO} band of (nitrogen-containing) amide or carbamic acid (g) at 1665 cm⁻¹. The value of $\bar{\alpha}$ is the mean of the α ratios of the different residues formed from identical ices. The values of $\bar{\alpha}$ are summarized in Table 3. The lower the value of $\bar{\alpha}$, the higher the nitrogen content of the residue.

2.2. Residue VHRMS Analyses

In order to be analyzed with the FT-Orbitrap (LTQ Orbitrap XL), each residue is solubilized in ultrapure methanol. This is performed by rinsing the window with 5 $\times$ 50 μ l of methanol with a micropipette. All residues that have not been over-irradiated are totally soluble in methanol. No residue remains

Table 2
Position and Attribution of the IR Bands of the Residues

Label in Figure 1	Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibration Mode
a	3245	ν_{OH}
b	3203	ν_{NH}
c	2930	ν_{CH} as
d	2874	ν_{CH} s
e	2148	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$
f	1745	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ of esters/acids (Muñoz Caro & Schutte 2003)
g	1665	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ of amides/carbamic acid (Muñoz Caro & Schutte 2003)
h	1638	δ_{NH} or $\nu_{\text{C}=\text{N}}$
i	1595	ν_{asCOO^-} (Schutte et al. 1999)
j	1460	δ_{CH} (CH ₃)
k	1372	δ_{CH_2} of HMT (Bernstein et al. 1995)
l	1343	ν_{sCOO^-}
m	1299	no attribution
n	1233	ν_{CN} of HMT (Bernstein et al. 1995)
o	1005	ν_{CN} of HMT (Bernstein et al. 1995)

Note. Vibration mode: stretching (ν), bending (δ). Type of vibration mode: asymmetric (as), symmetric (s).

on the MgF₂ window after rinsing (at the FT-IR detection limit). By contrast, the residues that have been over-irradiated for 48 hr leave a thin layer of dark insoluble matter that cannot be removed even after soaking the window for several hours in methanol, toluene, or water (de Marcellus et al. 2017). For these residues, only the soluble fraction retrieved from the micropipette rinsing is analyzed with the FT-Orbitrap. Since some methanol evaporation has occurred during the residue recovery, we added methanol in the Eppendorf tube up to 200 μ l for each sample. Fifty μ l of this solution were then collected and diluted with 1950 μ l of methanol. This last solution was injected with a Hamilton gastight syringe at a rate of 3 μ l minute⁻¹ inside the electrospray ionization (ESI) source of the FT-Orbitrap. The following conditions were used to acquire the mass spectra: needle voltage, 3.7 kV; heated capillary temperature, 275° C; and tube lens voltage, -131 V and +90 V for the negative and positive ESI modes, respectively. The resolution was set to 100,000 at m/z 400. A detailed description of the LTQ Orbitrap XL instrument used can be found in Danger et al. (2013). Data is acquired from the spectral window (selected ion monitoring) m/z 200–400. A blank is recorded before each sample run under the same conditions. The blank consists of ultrapure methanol that has been pipetted in an Eppendorf tube.

3. Results

General considerations. The IR spectra of the residues at 295 K are displayed in Figure 1. For the sake of clarity, only one spectrum for each ice composition is shown. The IR spectra of all the residues, including the replicates, can be found in the Appendix. All IR bands in the range 4000–1000 cm⁻¹ (resolution 2 cm⁻¹) are marked with letters in Figure 1, and their attributions are reported in Table 2. Most of the IR features are visible in all of the samples, indicating that they mainly include the same functional groups. In particular, hexamethylenetetramine (HMT) is detected in all spectra, identified by two characteristic C–N stretching bands

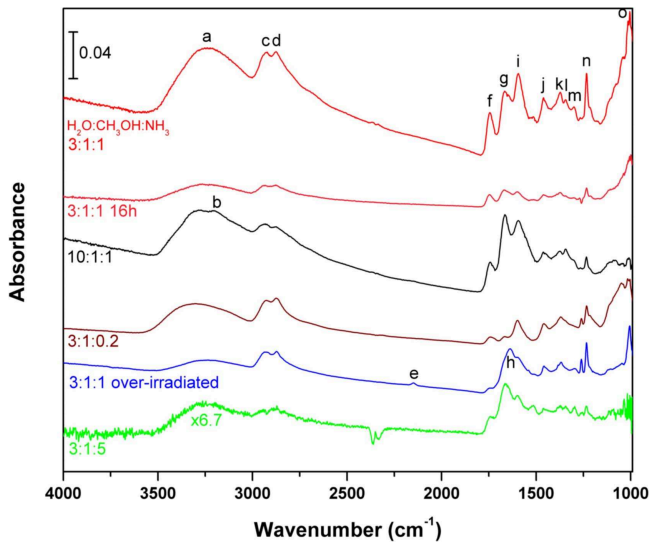


Figure 1. IR spectra of one of each triplicate residue presented in Table 1, at 295 K. The 3:1:5 residue spectrum has been magnified 6.7 times for clarity. The IR bands are marked with letters and reported in Table 2.

(ν_{CN}) at 1233 and 1005 cm^{-1} (Vinogradoff et al. 2011). It is known that VUV irradiation followed by the warming of the $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ ices readily produces HMT (Bernstein et al. 1995; Vinogradoff et al. 2011, 2012). The IR spectroscopy analyses give a global view of the chemical molecular functions present in the residues. Nevertheless, the molecular diversity is expected to be much more important than that observed by the IR analyses, since the most intense IR features mask this molecular diversity (Danger et al. 2013). We therefore complete the FT-IR analysis with a VHRMS analysis to analyze the soluble part of the same residues in order to determine whether the behavior observed with IR spectroscopy is also observed when taking into account the whole molecular diversity. Table 3 summarizes the processed data from VHRMS analyses of the various residues in the range m/z 200–400. The average and standard deviations of the double bond equivalent (DBE) and the N/C and O/C ratios are reported for each triplicate of residues in Figure 2.

The IR spectra of each residue triplicate show very good reproducibility for each of the different ice compositions (Figure 4). This is particularly remarkable because some samples were made years apart by different operators. This is confirmed by the VHRMS analyses, which show that variations of the ratios between the different residues are significant enough compared to the standard deviations of one residue triplicate that we can assess that those variations are due to the different ice mixtures used to prepare the residues or to residue over-irradiation (Figure 2). Compared to the FT-IR analyses, VHRMS shows that two distinct distributions are detected in each sample (Figure 2). The first, which we call the carbon distribution, is detected in both positive and negative ionization modes (Figure 5) and shows average N/C ratios between 0.2 and 0.6, as well as an average DBE in the 5–6 range. The second, which we call the nitrogen-enriched distribution, is detected only in the positive ionization mode (Figure 5) and has noticeably higher average N/C ratios (between 0.9 and 1.6) and DBE (between 7 and 9). Molecules with such DBE and N/C could be triazine-like structures (Gautier et al. 2016). Other molecules can present characteristics such as HCN

polymers, but they should also be detected in the negative ionization mode (Somogyi et al. 2012; Bonnet et al. 2013).

Effect of the duration of sample formation. The effect of the duration of the deposition and simultaneous irradiation on the composition of the residue can be evaluated by comparing the residues obtained from the 3:1:1 ices ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$) deposited and irradiated for either 48 hr or 16 hr. The same features are observed in both IR spectra, with an overall smaller absorbance for the 16 hr residue. Similar to the IR analyses, the VHRMS analysis shows that deposition time has very little or no effect on the residue composition. Indeed, the O/C and N/C ratios, as well as the DBE, of the 16 hr residue fall within the standard deviation of the values found for the 48 hr residues for both regular and nitrogen-enriched distributions. The duration of the simultaneous deposition and irradiation simply affects the amount of the final residue and does not significantly impact the residue composition itself.

Effect of NH_3 in residue composition. If we compare the IR spectra of the residues originating from the ices containing 3:1:0.2, 3:1:1, and 3:1:5 ratios ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$), we notice that $\bar{a}$ decreases from 5 to 0.4 (Table 3) accordingly with the increase of NH_3 in the initial ice. It shows that the more NH_3 in the initial ice, the more nitrogen is incorporated into the residue, which is an intuitive result. These results confirm observations made by Bernstein et al. in which residues formed from $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CO}:\text{NH}_3$ in 10:5:1:1 or 10:5:1:4.5 ratios present an increase of bands characteristic of amide or nitrogen functions when the fraction of NH_3 increases in the initial ice (Bernstein et al. 1995).

VHRMS analyses confirm this observation, since the N/C ratio increases in the residue with the initial fraction of NH_3 in the ice (Figure 2 and Table 3). This is observed for both distributions and is even more pronounced in the nitrogen-enriched distribution. There is thus a direct link between the fraction of NH_3 in the initial ice and the fraction of nitrogen in the residue. By contrast, the O/C ratio does not vary significantly. The $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ ratios (3:1) are the same in the initial ices, implying that the fraction of carbon and oxygen available to react in the ice is identical. The average number of O atoms is rather stable between residues (Table 3), while the number of nitrogen atoms increases from 3.6 to 6.0 when passing from 3:1:0.2 to 3:1:5. Furthermore, a nonnegligible decrease in the number of carbon atoms is also observed (from 12.4 to 10.3). This most certainly is the signature of a competition in the formation of the carbon skeleton of molecules and implies a decrease of the amount of C in the residue.

Effect of H_2O in residue composition. The comparison of the residues coming from the 10:1:1, 3:1:1, and 3:1:5 ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$) ice mixtures also provides information on the role played by water in the residue formation. Apart from the difference in total absorbance, the IR spectrum of the 3:1:5 residue shows an interesting resemblance to that of the 10:1:1 residue. The value of $\bar{a} = 0.3$ for the 10:1:1 residue is close to the value of $\bar{a} = 0.4$ for the 3:1:5 residue, meaning that it is enriched in nitrogen.

VHRMS analyses confirm these first IR analyses. Interestingly, for both the carbon and nitrogen distributions, the N/C ratio of the 10:1:1 residues is higher than that of the 3:1:1 residues, even though there is a lower fraction of nitrogen available in the 10:1:1 ice (1/12) than in the 3:1:1 ice (1/5). Furthermore, the nitrogen incorporation is extremely effective,

Table 3
Average Number of Elements per Attribution, Elemental N/C and O/C Ratios, and DBE for Each Type of Residue and Ice Described in Table 1

$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$	C_x	H_y	N_z	O_w	N/C	O/C	DBE	$\tilde{\alpha}$
Initial Ice								
3:1:0.2	1	5.6	0.2	4	0.2	4	0	...
3:1:1	1	9	1	4	1	4	0	...
3:1:5	1	25	5	4	5	4	0	...
10:1:1	1	27	1	11	1	11	0	...
Carbon Distribution								
3:1:0.2	12.4	19.1	3.6	3.9	0.29	0.32	5.69	5
3:1:1	11.7	18.1	4.0	4.1	0.34	0.35	5.72	0.9
3:1:5	10.3	18.8	6.0	3.1	0.59	0.31	4.91	0.4
10:1:1	11.1	18.6	5.6	2.9	0.5	0.27	5.53	0.3
3:1:1 over-irradiated	12.5	19.7	4.8	2.4	0.38	0.19	6.04	...
3:1:1 16 hr	11.9	18.9	4.6	3.3	0.38	0.28	5.74	0.9
Nitrogen-Enriched Distribution								
3:1:0.2	8.7	12.3	8.3	3.0	0.96	0.35	7.64	...
3:1:1	8.1	11.4	9.4	2.2	1.17	0.27	8.05	...
3:1:5	7.3	12.4	11.5	1.3	1.57	0.18	7.86	...
10:1:1	7.2	11.4	10.8	1.6	1.51	0.22	7.92	...
3:1:1 over-irradiated	7.6	11.9	9.8	1.5	1.28	0.20	7.55	...
3:1:1 16 hr	7.7	11.2	9.9	1.8	1.29	0.24	8.04	...

Note. For instance, for the residue 3:1:0.2, $x = 12.4$, $y = 19.1$, $z = 3.6$, and $w = 3.9$, referring to the general formula $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$. The definition of $\tilde{\alpha}$ is given in Section 2.1. Details of the residue formation are displayed in Section 2.2.

since the amount of nitrogen incorporated into a 10:1:1 residue is equivalent to that obtained for a 3:1:5 residue, which originates from an ice containing 5 times more nitrogen (Table 3). Moreover, the number of O atoms in the 10:1:1 residues is also very similar to that in the 3:1:5 residues, again for both distributions. This nitrogen enrichment is also observable in the 3:1:0.2 residue. In the initial ice, the N/C ratio is 0.2 (Table 3), while in the residue it is 0.29, the O/C ratio decreasing by one order. The nitrogen enrichment in the residue is also visible in XANES analyses of the residues formed from the ices containing $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CO}:\text{NH}_3$ in a 100:50:1:1 ratio (Nuevo et al. 2011). The N/C ratio exhibits a nitrogen enrichment of 14, while the O/C fraction is divided by 6, from the original ice to residue abundance. This is counterintuitive, as we would expect a lower amount of nitrogen in the 10:1:1 residue due to NH_3 being more diluted than in a 3:1:1 ice and a higher amount of oxygen due to its higher abundance in the initial ice. This confirms the results previously observed by Henderson et al. on the reactivity of water ice mixtures (Henderson & Gudipati 2015). These observations suggest that an increase of water or ammonia in the initial ice leads to the same effect: a higher incorporation of nitrogen in the residue.

An explanation for this nitrogen enrichment could come from the excess of H_2O . It has been shown that water can trap reactants such as NH_3 in the ice and allow them to react above their desorption temperature, permitting reactions otherwise impossible in the solid phase (Fresneau et al. 2014). This phenomenon could increase the proportion of nitrogen incorporated into the residue from NH_3 (Theule et al. 2013), which would explain the low value of $\tilde{\alpha}$. H_2O could also impact the radical reactivity by spacing the various radicals, such as NH_2 that limit their local recombination into NH_3 due to the fast diffusion and desorption at this temperature of H.

The NH_2 radicals are maintained free for a more diverse reactivity with radicals produced from methanol in bulk during the ice warming (Öberg et al. 2010; Butscher et al. 2016; Öberg 2016). This provides a richer chemistry, especially for nitrogen radical chemistry, as shown by the increase of nitrogen in the residue. This phenomenon could explain the increase in the residue abundance observed in the IR spectra by Muñoz Caro et al. when passing from an ice containing $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ in a 2:1:1 ratio to a 20:1:1 ratio (Muñoz Caro & Schutte 2003).

Impact of residue over-irradiation on the soluble organic material. Finally, the 3:1:1 over-irradiated residue was compared to a regular 3:1:1 residue. As described by de Marcellus et al. (2017), once the residue is over-irradiated, an insoluble material is formed on the top of the residue. The remaining soluble fraction is then recovered in methanol, and the insoluble part is thus not analyzed with VHRMS. The VHRMS analysis shows a decrease of the O/C ratio from 0.35 to 0.19 after over-irradiation, while the N/C ratio does not significantly change. A possible explanation for the decrease of the O/C ratio could be the decarboxylation or dehydration of some carbonyl groups, which would release CO_2 and/or H_2O in the gas phase, finally depleting O in the residue. The degradation of the carbonyl groups is supported by the decrease of the band at 1745 cm^{-1} relative to the other bands. This band corresponds to acids or esters that formed CO, CO_2 , and H_2O under the VUV irradiations (Lundell & Räsänen 1997; Maçôas et al. 2004). At 295 K, CO, CO_2 , and H_2O are probably directly released in the gas phase, depleting the O content of the residue as observed with VHRMS. Furthermore, the isocyanate ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) band observed at 2148 cm^{-1} after over-irradiation could result from the degradation of amide (Duvernay et al. 2005), or possibly carbamic acid functions (Bossa et al. 2008) under over-irradiation. The band observed at 1638 cm^{-1} could also be assigned to amine coming from the

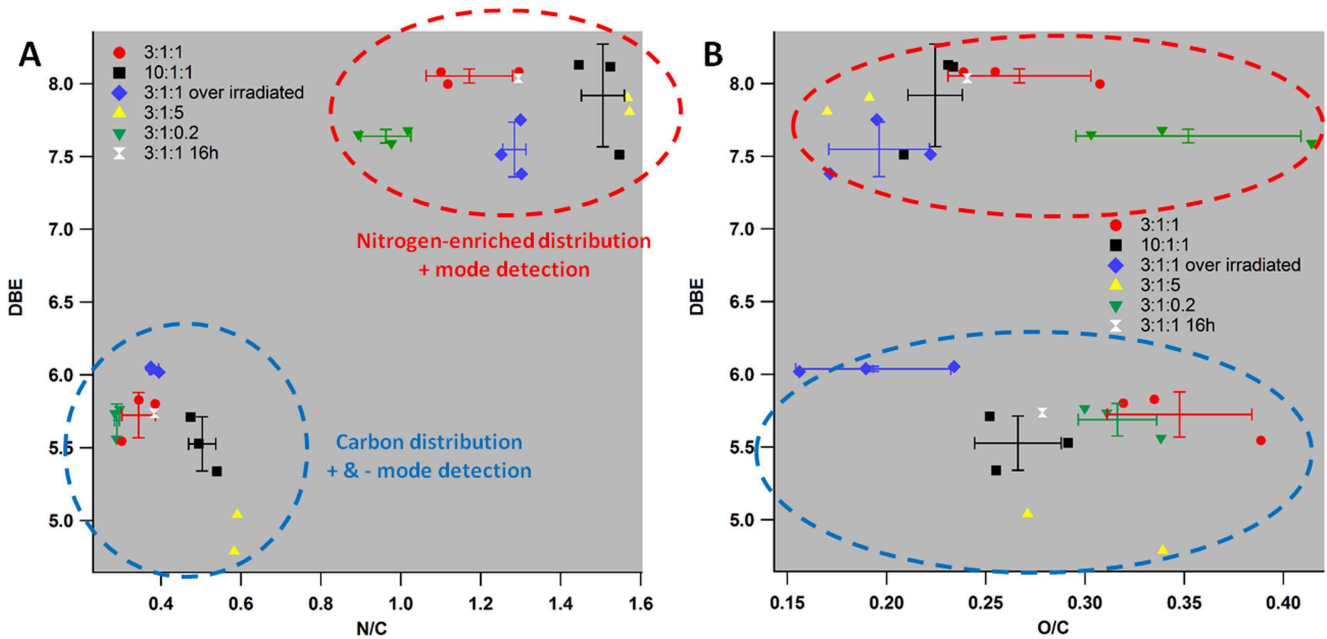


Figure 2. Diagrams representing the means and standard deviations of the DBE and the N/C and O/C ratios of the residues presented in Table 3. Each point corresponds to the average of all attributions found in the m/z range 200–400 (Figure 5). Standard deviations are obtained from the triplicates. In panel (a), the blue ellipsis delimits the carbon distribution that is detected in the positive and negative ionization modes, while the red ellipsis delimits the nitrogen-enriched distribution that is detected in the positive mode only.

amide degradation (Duvernay et al. 2005). These IR observations demonstrate that chemical functions bearing a carbonyl group, such as amide or acid, are degraded by the over-irradiation and lead to oxygen depletion detectable from VHRMS analyses.

Finally, the VHRMS analysis also shows that the over-irradiation of the initial organic residue at room temperature affects the soluble fraction, since the insoluble material is formed due to over-irradiation of the soluble part.

4. Astrochemical Discussion

If we look to the ice composition of low-mass young stellar objects that can represent the first step of the solar system’s evolution, on average, their ices are formed of $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ in a ratio of 100:44:31:13:6 (Boogert et al. 2015). This composition is close to our 3:1:0.2 analog. We do not have CO and CO_2 in our analogs, but experiments with the carbon oxides give similar N and O enrichments in the residues (Muñoz Caro & Schutte 2003; Nuevo et al. 2011) of our analogs compared to the SOM of meteorites. In our experiments, CO and CO_2 are formed from the processing of CH_3OH , even if their presence in the initial ice can affect some branching ratios; the chemical composition of the final residue is slightly affected. One can also argue that only UV processing is used in these experiments, and that a higher energetic process may account for some variations in the N and O content of the residues. However, an IR comparison of the residues formed from VUV or ion irradiations has not shown particular differences in the residue compositions (Muñoz Caro et al. 2014). Our experiments are thus representative of the general interstellar ice processing during the formation of a planetary system.

Our measurements provide the first insight into the evolution of the residues based on their modes of formation and alteration

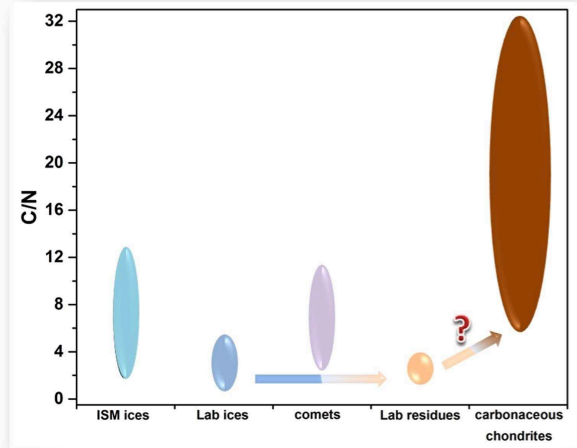


Figure 3. C/N ratios in various interstellar medium (ISM) ices, comets, and carbonaceous chondrites, as well as for the laboratory ices and residues. The values of the ISM ices, comets, and carbonaceous chondrites are taken from Bergin et al. 2015. The values of the laboratory ices and residues are taken from this work. Ovals refer to the C/N range observed for each object.

in order to get closer to the organic matter of interplanetary objects. Investigations of the C/N ratio of various astrophysical objects (Bergin et al. 2015) show that our ice analogs are representative of interstellar ices (ice analog C/N from 1 to 5 versus 2 to 12 for interstellar ices). Furthermore, the C/N ratio of comets is near that of our residue (residue produced from the 10:1:1 ice analog, C/N 2 versus 4 for comets). However, the C/N ratio strongly diverges from that of meteorites, which present much a higher C/N ratio than our residues (Figure 3). This is confirmed by the SOM FT-ICR analysis of the Murchison meteorite (Schmitt-Kopplin et al. 2010), which gives an average elemental composition of $\text{N/C} = 0.03$,

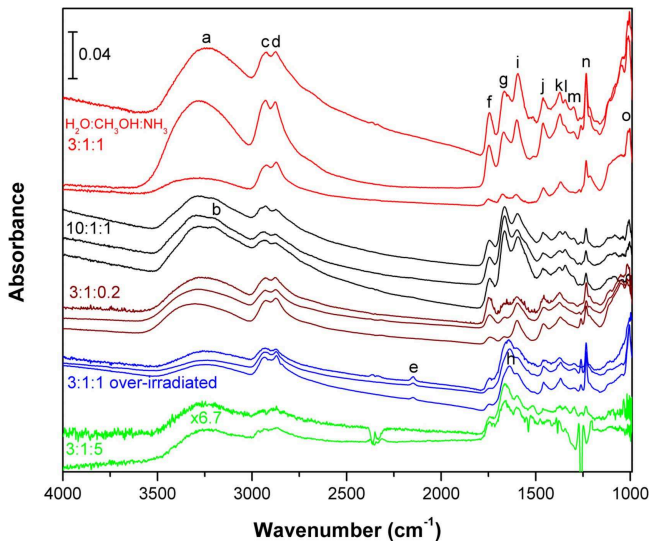


Figure 4. IR spectra of all of the residues described in Table 1, at 295 K. Separate experiments using the same ice ratios are displayed in the same color. The 3:1:5 residue spectra have been magnified 6.7 times for clarity. The IR bands are marked with letters and reported in Table 2. We can see the good reproducibility for each ice composition. Only the 3:1:1 residues show a significant variability in total absorbance. However, the band ratios are still preserved between the 3:1:1 residues.

O/C = 0.2, and H/C = 1.55, i.e., a much lower N/C than that of our residue. However, the precursors of SOM have undergone more evolution than our residue (Le Guillou & Brearley 2014; Le Guillou et al. 2014). Our residue represents only the organic material that comes from the astrophysically representative interstellar ice evolution under UV irradiation before its alteration inside asteroids.

Our results show for the first time that even if the molecules of the initial ice are diluted in H₂O, the organic residues are still enriched in nitrogen; this suggests that interstellar ices can lead to residues enriched in nitrogen, in contrast to the SOM of carbonaceous meteorites. This enriched material can then be incorporated with the primitive ices inside solar system minor bodies, such as comets and asteroids. In comets, this material originating from the processing of interstellar ices evolves only slightly, explaining the rather minor increase of the C/N ratio observed between interstellar ices and comets (Bergin et al. 2015). We have to pursue the diversification of the processes applied to the ice and residue. This will allow us to identify the determinant parameters that lead to material similar to the SOM and insoluble organic matter (IOM) of meteorites and that could explain the N and O impoverishments observed in the SOM compared to comet materials. Particularly, secondary processing inside the parent bodies of meteorites, such as hydrothermal alteration, has to be investigated to determine whether the evolution of our soluble organic material formed from astrophysically representative ices can be a source of the SOM observed in meteorites (Bergin et al. 2015). Experiments on the hydrothermal treatment of diverse IOM meteorites have indeed shown an important release of ammonia, which probably results from the degradation of chemical functions bearing nitrogen, such as amines (Pizzarello et al. 2011; Pizzarello & Williams 2012). Therefore, after the accretion of soluble and insoluble material formed on grains (de Marcellus

et al. 2017), this alteration could induce an important loss of nitrogen inside the parent bodies of meteorites.

5. Conclusion

We have developed a methodology coupling in situ residue analysis by IR spectroscopy with ex situ high-resolution mass spectrometry. These two methods are complementary and give valuable information about the impact of the initial composition of the ices on the formation of the residues, as well as the effect of residue alteration. Beyond the changes in the molecular composition of the residues, these analyses give information on the reactivity occurring during their formation. Our analysis shows that water plays an important role in the chemistry leading to these residues. H₂O induces an increase in nitrogen incorporation within the residues. It creates a molecular trapping and probably impacts radical reactions by diluting radicals at low temperatures, which limits their direct recombination. This process leads to the formation of new C–N bonds. However, higher amounts of water in the initial ice do not increase the amount of oxygen present within the residues. This would imply that the oxygen present in the molecules constituting the residues mainly comes from methanol, not from H₂O, which confirms previous results observed (Henderson & Gudipati 2015). An increase of the amount of NH₃ within the ice leads to higher nitrogen incorporation into the residue, similar to an increase of the amount of H₂O. This can be explained by an enrichment of nitrogen molecules during the combination of nitrogen and carbon radicals at low temperatures and by the thermal reactions of NH₃ or amino derivatives on the carbonyl group of aldehydes or ketones. We also confirm that an excess of H₂O increases the abundance of the residue due to its trapping effect up to 180 K. We also show that residue alteration by over-irradiation, which leads to insoluble material, creates measurable changes in the soluble part of the residue, with a decrease of the oxygen amount. This indicates that over-irradiation also alters a part of the soluble material sufficiently to make a detectable difference compared to the initial soluble material. Finally, our results support the astrophysical scenario that links cometary materials with the evolution of interstellar icy grains during the whole process from the final molecular cloud stages to the solar nebula formation. The processing of interstellar ices would indeed form organic residues enriched with heteroatoms, such as nitrogen and oxygen, which differ from the heteroatom composition of carbonaceous chondrites.

This work has been funded by the French national programs “Physique Chimie du Milieu Interstellaire” (P.C.M.I, Institut National des Sciences de l’Univers, Centre National de la Recherche Scientifique), “Programme National de Planétologie” (P.N.P, INSU-CNRS), the Centre National d’Etudes Spatiales (CNES) from its exobiology program, and a PhD grant from the Région Provence Alpes Côte d’Azur (PACA). This work was further supported by the ANR projects RAHIIA_SSOM (Grant ANR-16-CE29-0015-01), VAHIIA (Grant ANR-12-JS08-0001), and PeptiSystems (Grant ANR-14-CE33-0020-02) of the French Agence Nationale de la Recherche, and, finally, the Fondation Aix-Marseille Université.

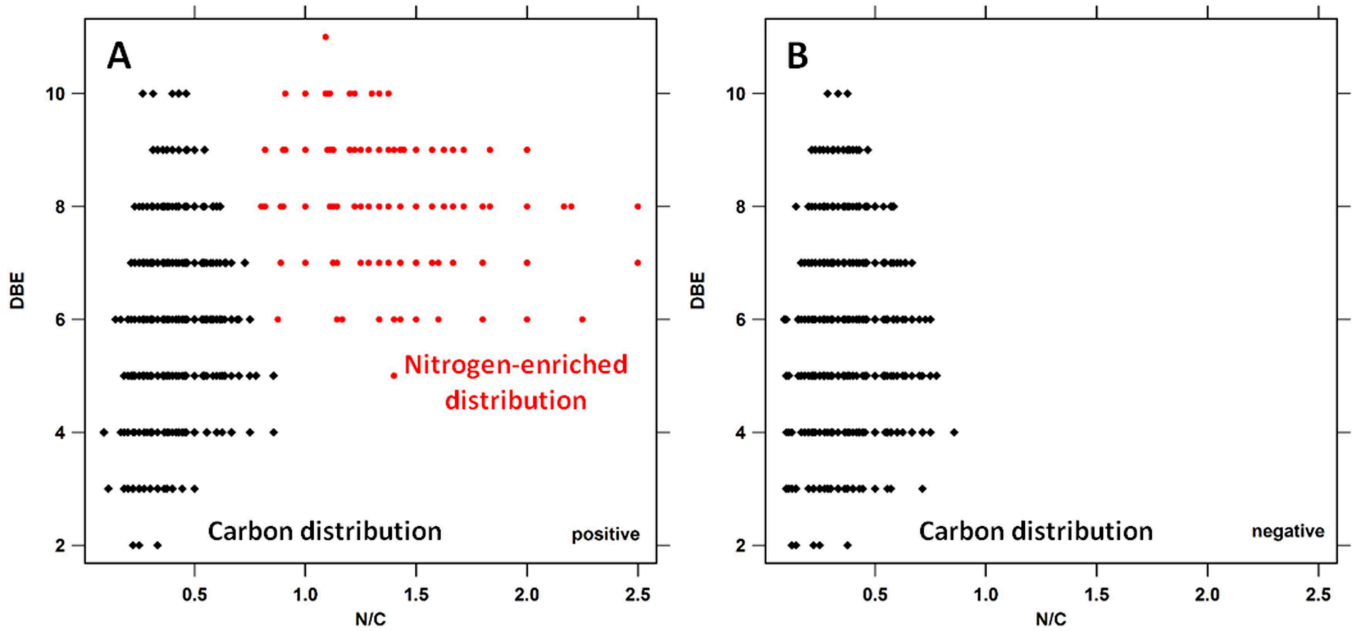


Figure 5. All attributions found in a 3:1:1 (48 hr) residue plotted in DBE vs. N/C ratio diagrams, in the positive (A) and negative (B) ionization modes. Black attributions correspond to the carbon distribution detected in the positive and negative modes. Red attributions correspond to the nitrogen-enriched distribution detected in the positive mode only.

Appendix

VHRMS Data Treatment

The data first need to be cleaned of contamination and data-processing artifacts so that each remaining peak is indeed an ion present in the residue. To do so, we use an in-house software described in Danger et al. (2013, 2016). For each remaining peak, a molecular formula is generated considering all combinations of $C_xH_yN_zO_w$ that follow three restrictions: no adducts except proton adducts are considered, no radical ions are considered, and the valence of elements strictly constrains the solutions. The formula with the nearest m/z value is retained if the corresponding residual is below 1 ppm. Otherwise, the peak is left unassigned. As we use an ESI source that limits fragmentation and provides a smooth ionization, we assume that the calculated formulas correspond to $[M+H]^+$ and $[M-H]^-$ in the positive and negative modes, respectively. We thus subtract one H^+ from the formula in the positive mode and add one H^+ in the negative mode to obtain the formulas of the original molecules. As displayed in the VHRMS analyses section (section 2.2), two distributions are observed after VHRMS data treatment. The attributions of the distribution detected in both modes (the carbon distribution) are averaged together to give the final values. If an attribution is found in both modes, it is only counted once in the average, to avoid giving twice as much weight to molecules that can be ionized in both modes. The attributions of the distribution seen only in the positive ionization mode (the nitrogen-enriched distribution) are averaged together separately. Furthermore, all attributions common with the blank are removed. Once a molecular formula has been assigned to each peak with a residual below 1 ppm, the average values of the DBE and the N/C and O/C ratios of each sample are calculated with the

following formulas:

$$DBE = \frac{\sum_i (2n_{C_i} + 2 - n_{H_i} + n_{N_i})}{\sum_i 2},$$

$$\frac{N}{C} = \frac{\sum_i n_{N_i}}{\sum_j n_{C_j}},$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\sum_i n_{O_i}}{\sum_j n_{C_j}},$$

where n_{X_k} is the number of element X in the molecular formula attributed to the peak number k and DBE is the double bond equivalent or degree of unsaturation. It should be noted that the same weight is given to all formulas regardless of the intensity of the corresponding peaks. We chose not to weight the formulas with intensities because variations in intensity can be due to factors other than the abundance of the ion, such as the ionization efficiency or the pH (Danger et al. 2016). The elementary ratios and DBE are calculated in the positive and negative ionization modes for each sample. Those ratios are then plotted in diagrams of DBE versus N/C and DBE versus O/C to compare the different samples. Samples were made in triplicates in order to evaluate the standard deviation of the elementary ratios. For the $H_2O:CH_3OH:NH_3$ 3:1:5 residues, the data of only two of the triplicates were exploitable. Indeed, the 3:1:5 ices led to a very small amount of residue compared to the other mixtures, and one of them did not produce enough residue for either IR or VHRMS analyses.

References

- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-nun, A., et al. 2016, *SciA*, **2**, e1600285
 Bergin, E. A., Blake, G., Ciesla, F., Hirschmann, M. M., & Li, J. 2015, *PNAS*, **112**, 8965
 Bernstein, D. I., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., et al. 1995, *ApJ*, **454**, 327

- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., & Weaver, H. A. 2004, in *Comets II*, ed. M. C. Festou, H. U. Keller, & H. A. Weaver (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 391
- Bonnet, J. Y., Thissen, R., Frisari, M., et al. 2013, *IJMSp*, 354–355, 193
- Boogert, A. C. A., Gerakines, P. A., & Whittet, D. C. B. 2015, *ARA&A*, 53, 541
- Bossa, J. B., Duvernay, F., Borget, F., Chiavassa, T., & Theulé, P. 2008, *A&A*, 492, 719
- Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J. P., et al. 1992, *OLEB*, 22, 287
- Burton, A. S., Glavin, D. P., Elsila, J. E., et al. 2014, *M&PS*, 49, 2074
- Butscher, T., Duvernay, F., Danger, G., & Chiavassa, T. 2016, *A&A*, 60, 1
- Callahan, M. P., Martin, M. G., Burton, A. S., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. 2014, *J. Chromatogr. A*, 1332, 30
- Cooper, G., Kimmich, N., Belisle, W., et al. 2001, *Natur*, 414, 879
- Cooper, G., & Rios, A. C. 2016, *PNAS*, 113, E3322
- Cronin, J. R., & Moore, C. B. 1971, *Sci*, 172, 1327
- Danger, G., Fresneau, A., Abou Mrad, N., et al. 2016, *GeCoA*, 189, 184
- Danger, G., Orthous-Daunay, F., de Marcellus, P., et al. 2013, *GeCoA*, 118, 184
- de Marcellus, P., Fresneau, A., Brunetto, R., et al. 2017, *MNRAS*, 464, 114
- de Marcellus, P., Meinert, C., Myrgorodska, I., et al. 2015, *PNAS*, 112, 965
- Duvernay, F., Chiavassa, T., Borget, F., & Aycard, J. P. 2005, *JPCA*, 109, 6008
- Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. 2009, *M&PS*, 44, 1323
- Fresneau, A., Danger, G., Rimola, A., et al. 2014, *MNRAS*, 443, 2991
- Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., et al. 2016, *Icar*, 275, 259
- Greenberg, J. M., Li, A., Mendozagomez, C. X., et al. 1995, *ApJL*, 455, L177
- Hayes, J. 1967, *GeCoA*, 31, 1395
- Henderson, B. L., & Gudipati, M. S. 2015, *ApJ*, 800, 66
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A. J., & Remusat, L. 2014, *GeCoA*, 131, 368
- Le Guillou, C., & Brearley, A. 2014, *GeCoA*, 131, 344
- Lundell, J., & Räsänen, M. 1997, *JMoSt*, 436–437, 349
- Maçôas, E. M. S., Khriachtchev, L., Fausto, R., & Räsänen, M. 2004, *JPCA*, 108, 3380
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., & d’Hendecourt, L. L. S. 2015, *M&PS*, 50, 926
- Meinert, C., Myrgorodska, I., De Marcellus, P., et al. 2016, *Sci*, 352, 208
- Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Boduch, P., et al. 2014, *A&A*, 566, A93
- Muñoz Caro, G. M., & Schutte, W. A. 2003, *A&A*, 412, 121
- Nuevo, M., Meierhenrich, U. J., D’Hendecourt, L., et al. 2007, *AdSpR*, 39, 400
- Nuevo, M., Milam, S. N., Sandford, S. A., et al. 2011, *AdSpR*, 48, 1126
- Öberg, K. I. 2016, *ChRv*, 116, 9631
- Öberg, K. I., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H., & Andersson, S. 2010, *ApJ*, 718, 832
- Pizzarello, S., Wang, H., & Chaban, G. M. 2010, *GeCoA*, 74, 6206
- Pizzarello, S., & Williams, L. B. 2012, *ApJ*, 749, 161
- Pizzarello, S., Williams, L. B., Lehman, J., Holland, G. P., & Yarger, J. L. 2011, *PNAS*, 108, 4303
- Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., et al. 2010, *PNAS*, 107, 2763
- Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1999, *A&A*, 343, 966
- Somogyi, Á., Smith, M. a., Vuitton, V., Thissen, R., & Komáromi, I. 2012, *IJMSp*, 316–318, 157
- Somogyi, Á., Thissen, R., Orthous-Daunay, F. R., & Vuitton, V. 2016, *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 439
- Theule, P., Duvernay, F., Danger, G., et al. 2013, *AdSpR*, 52, 1567
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Danger, G., et al. 2011, *A&A*, 530, A128
- Vinogradoff, V., Rimola, A., Duvernay, F., et al. 2012, *PCCP*, 14, 12309

Article 6 – Photo and thermochemical evolution of astrophysical ice analogs as a source for soluble and insoluble organic materials in solar system minor bodies

PHOTO AND THERMOCHEMICAL EVOLUTION OF ASTROPHYSICAL ICE ANALOGS AS A SOURCE FOR SOLUBLE AND INSOLUBLE ORGANIC MATERIALS IN SOLAR SYSTEM MINOR BODIES

Pierre de Marcellus¹, Aurelien Fresneau², Rosario Brunetto¹, Gregoire Danger^{2,*}, Fabrice Duvernay², Cornelia Meinert³, Uwe J. Meierhenrich³, Ferenc Borondics⁴, Thierry Chiavassa², and Louis Le Sergeant d'Hendecourt^{1,*}

¹*Institut d'Astrophysique Spatiale, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bât. 121, 91405 Orsay cedex, France; *E-mail: ldh@ias.u-psud.fr*

²*Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345, F-13397 Marseille, France, *E-mail: gregoire.danger@univ-amu.fr*

³*Institut de Chimie de Nice, UMR 7272 CNRS, University Nice Sophia Antipolis, 28 Avenue Valrose, 06108 Nice, France*

⁴*SMIS Beamline, Soleil Synchrotron, BP48, L'Orme des Merisiers, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France*

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

Soluble and Insoluble Organic Matter is a key feature of primitive carbonaceous chondrites. We observe the formation of organic materials in the photo-thermochemical treatment of astrophysical ices in the laboratory. Starting from a low vacuum ultraviolet (VUV) irradiation dose on templates of astrophysical ices at 77 K, we obtain first a totally soluble form of organic matter at room temperature. Once this organic residue is formed, irradiating it further in vacuum results in the production of a thin altered dark crust on top of the initial soluble one. The whole residue is studied here by non-destructive methods inducing no alteration of samples, visible microscopy and mid-infrared (micro)-spectroscopy. After water extraction of the soluble part, an insoluble fraction remains on the sample holder which provides a largely different infrared spectrum when compared to the one of the soluble sample. Therefore, from the same VUV and thermal processing of initial simple ices, we produce first a soluble material from which a much larger irradiation dose leads to an insoluble one. Interestingly, this insoluble fraction shows some spectral similarities with natural samples of Insoluble Organic Matter (IOM) extracted from two meteorites (Tagish Lake and Murchison), selected as examples of primitive materials. It suggests that the organic molecular diversity observed in meteorites may partly originate from the photo and thermal processing of interstellar/circumstellar ices at the final stages of molecular cloud evolution toward the build-up of our solar system.

Key words: astrochemistry – molecular processes

1 Introduction

Organic matter is observed in many astrophysical environments, from the interstellar medium to our Solar System (Herbst & van Dishoeck 2009). It is present either as relatively simple molecules, observed by radio astronomy in the gas phase of molecular clouds (http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html) and comets (Bockelée-Morvan et al. 2004), or much more complex solid-state (macro)molecular materials detected in interplanetary objects fallen on Earth such as carbonaceous chondrites (Ehrenfreund & Charnley 2000, Schmitt-Kopplin et al. 2010). One of the possible origins for this organic molecular complexity is the chemical evolution of solid interstellar/circumstellar ices. Indeed, the solid-state nature of the bulk of simple ices offers favourable conditions to obtain a wide molecular diversity as observed in laboratory experiments (Danger et al. 2013) and favourably compared with the one observed in meteorites (Danger et al. 2016). Ices are formed by the condensation of volatile compounds onto the surface of silicate (or carbon) grains in dense molecular clouds and protoplanetary disks. They are

widely observed, in the mid-infrared spectral range, in regions of star formation and are mostly composed of water, one of the most abundant gas phase molecule besides H₂, followed by CO, CO₂, CH₃OH, NH₃, CH₄, etc. (Öberg et al. 2011). In these environments, they are exposed to different energetic processes, such as cosmic rays, Vacuum Ultraviolet (VUV) photons and/or heating. Under these processes, an intricate solid-state chemistry occurs, leading to the formation of new and (much) more complex molecules, often more refractory than simple ices, some of which are observed in the gas phase of hot molecular cores (Belloche et al. 2013) with abundances that cannot be explained by gas phase reactions alone (Garrod, Widicus Weaver & Herbst 2008).

In the laboratory, experiments simulating the photo-thermochemical evolution of cosmic ices are routinely performed. These simulations have shown that, after warming up irradiated ice samples to room temperature, a semi-refractory organic residue is always formed (Agarwal et al. 1985, Briggs et al. 1992). These residues are composed of organic macromolecules (Danger et al. 2013, 2016) mixed with individual species (de Marcellus et al. 2011, 2015; Meinert et al. 2012, 2016; Muñoz

Caro et al. 2002), and are considered as analogs of pre-cometary organic matter that may have played some role in prebiotic chemistry if delivered to a telluric planet such as the Earth (de Marcellus et al. 2015, Oro 1961). In our series of experiments, the residues are totally soluble in polar solvents like water or methanol and can then be compared with the Soluble Organic Matter (SOM) of primitive chondrites that constitutes up to 30% of their organic content (Martins et al. 2015, Sephton 2002). The rest of the meteoritic organic matter is insoluble and usually known as Insoluble Organic Matter (IOM) (Derenne & Robert 2010). The source of both meteoritic SOM and IOM is a long debated issue and remains poorly understood (Alexander et al. 1998, 2007; Cody et al. 2011, Cronin & Chang 1993, Hayatsu et al. 1977, Quirico et al. 2014)(Alexander et al. 1998, 2007; Cody et al. 2011, Cronin & Chang 1993, Hayatsu et al. 1977, Quirico et al. 2014). Although the origin and further evolution of this organic matter is difficult to fully apprehend and certainly non univocal, photo and thermochemical processes on simple and abundant ices, at the pre-accretional stage and later on in protoplanetary disks (Ciesla & Sandford 2012) may account for at least a significant part of its formation.

In this work, we have produced laboratory organic residues from photo/thermo-chemistry of astrophysical ices analogs to investigate the possibility to form insoluble organic materials from soluble organic ones. The samples were monitored by infrared (IR) vibrational spectroscopy and the infrared spectra of our insoluble residue were related to IR spectra of IOM extracted from two primitive carbonaceous meteorites, Tagish Lake and Murchison. Similarities in the spectra are indeed observed and discussed in terms of a possible evolutionary link between these two materials.

2 Methods

Our experimental setup has been described in detail elsewhere (Nuevo et al. 2007). In brief, it consists of a vacuum chamber pumped down to 10^{-7} mbar, in which a substrate (here a zinc-selenium, ZnSe, window) is cooled down to 77 K thanks to an open cycle liquid-N₂ cryostat. A gas mixture is prepared in a separate stainless steel line, previously pumped down to 10^{-6} mbar. It is then injected into the vacuum chamber where it condenses onto the substrate to form a film of interstellar ice analog. Simultaneously to the deposition, the ice mixture is irradiated by VUV photons generated by an H₂ discharge lamp (Chen et al. 2014). The experiment is monitored by in-situ Fourier Transform Infrared (FT-IR) transmission spectroscopy. This classical technique allows for a direct and global comparison, at the macroscopic scale, with astronomical data and/or extraterrestrial samples as a first insight into the relevance of the performed laboratory simulations (d'Hendecourt & Dartois 2001, d'Hendecourt et al. 1996). In addition, infrared spectra of the deposited mixture are used to monitor the deposition rate and relative abundances of the molecules in the initial ice.

Two samples were produced independently from the same ice mixture, H₂O:CH₃OH:NH₃ = 3:1:1, qualitatively representative of interstellar/circumstellar ices. The first step consists in depositing the gas mixture onto the cold window for 90 (sample 1) and 15 (sample 2) hours respectively. Both deposits are performed with simultaneous VUV irradiation to ensure a homogeneous

irradiation in the bulk of the sample, representing a ~ 10 eV VUV energy dose per deposited molecule. The deposition rate is around 10^{14} molecules cm⁻² s⁻¹. Subsequent warm up (~ 0.1 K min⁻¹) to room temperature is then performed by switching off the coolant supply. During this step, all the volatile species from either the initial ice or the main photoproducts (e.g. CO, CO₂...) progressively sublime. Radicals and reactants diffuse and recombine to form complex and more refractory species that remain on the substrate at room temperature. During this process a rather large part of the initial material was lost (Muñoz Caro & Schutte 2003). At room temperature (295 K), we obtain two organic residues of different thicknesses. Both residues are subsequently VUV irradiated in vacuum for 73 hours. The penetration depth of the VUV photons in the organic residues is only a few tens of nanometres (Bennett, Pirim & Orlando 2013). The total dose is now estimated to lie in the range of a few tens of keV per bond as an order of magnitude (calculated for a UV penetration depth of ~ 50 nm, assuming an average density of 2 for the organic residue and a photon flux of 10^{14} cm⁻² s⁻¹, characteristic of the VUV lamp used here). Note that this dose represents now, roughly a factor of a few thousands more energy per bond than the one delivered on the initial simple ices sample. At the end of this second irradiation, the remaining soluble organic matter of both samples is extracted in water by soaking the ZnSe windows in Milli-Q water for 14 hours at room temperature. They are subsequently dried in a desiccator for 45 min under dynamic oil-free pumping. The production of the insoluble fraction is schematically depicted in Figure 1, right panel.

Some of the spectroscopic analyses of sample 1 were made ex-situ, on the SMIS (Spectroscopy and Microscopy in the Infrared using Synchrotron) beamline (Dumas et al. 2006) of the SOLEIL synchrotron (Gif-sur-Yvette, France). The ZnSe window was removed from the vacuum chamber, and transferred to the analytical instrument in an individual stainless steel sample holder under argon atmosphere to minimize possible chemical effects from oxygen or residual moisture from the atmosphere. IR micro-analysis was performed using NicPlan and Continuum XL microscopes, coupled to NEXUS 6700 FTIR spectrometers (Thermo Fisher). The measurements were carried out in transmission geometry through the ZnSe window. During the process, samples were exposed to air for several hours. IR beam spots ranging from ~ 10 μ m to ~ 100 μ m on the samples (32X objective) were used. We collected spectra in the mid-IR (5000–650 cm⁻¹ or 2–15.4 μ m) using an MCT detector with a spectral resolution of 2 cm⁻¹.

3 Results

A mosaic picture of sample 1 can be seen in Figure 1, left panel. Contrary to what can be expected, the sample (Figure 1a) is not spatially homogeneous. The central part of the sample has been lost during the warming step, possibly because of exothermic radical-radical recombinations that may account for explosive sublimation (d'Hendecourt et al. 1982, Rawlings et al. 2013). The organic residue is characterized by thin homogeneous as well as thicker (and darker) areas, droplet shaped structures already mentioned by Dworkin et al. 2001 (Dworkin et al. 2001). The over-irradiation step has induced a dramatic change of the

sample's visual appearance (Figure 1b). Its surface is now much darker and shows a varnish aspect with a dark micro-layered surface. It should be noted here that the edge of the residue was

not irradiated and kept its initial nature, which allows a direct visual comparison with the over-irradiated matter.

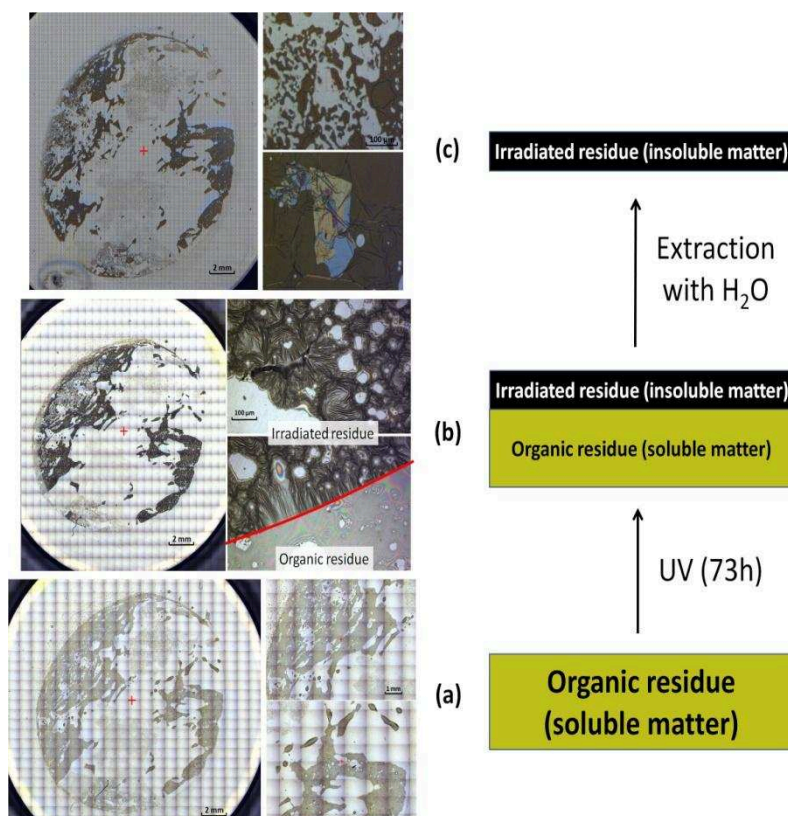


Figure 1. Visible light Microscope pictures of sample 1 (left), schematically portrayed at different stages of its evolution (right). **(a)** Initial non photolyzed organic residue at room temperature, exclusively composed of soluble material. **(b)** After 73h of VUV irradiation in vacuum, forming a thin crust of insoluble material. A small part was not over-irradiated and the difference is marked by the red separation line. **(c)** After removing the soluble part with liquid water, only the insoluble material remains here on the window.

Figure 2a shows an IR spectrum at the macroscale in the cryostat of this non irradiated residue (sample 1), thus only containing the soluble organic matter. Considering our experimental conditions, this is a typical spectrum, which displays features of individual molecules such as hexamethylenetetramine (HMT) with bands located mainly at 1005, 1235, 1366 and 1461 cm^{-1} (Bernstein et al. 1995, Briani et al. 2013, Vinogradoff et al. 2011) as well as several overlapping bands that can be attributed to alcohols, carboxylic acids, amines, amides, esters, etc. (Bernstein et al. 1995, Muñoz Caro & Schutte 2003).

The IR spectrum corresponding to the irradiated residue is displayed in Figure 2b. Compared to spectrum 2a, the absorbance has slightly decreased for most of the bands, in particular the C=O stretching band at 1750 cm^{-1} , but a band at 2150 cm^{-1} has grown, which can be attributed to an isocyanate function ($\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$) (Brucato, Baratta & Strazzulla 2006). In spite of these small differences, the two spectra are overall similar. The fact that the visible pictures (1a and b) display such a striking difference in appearance when the corresponding infrared spectra (2a and b) show large similarities can be explained by the penetration depth of VUV photons, which is much smaller than the organic residue's thickness (a few tens of nanometers for the

VUV penetration depth as opposed to a few micrometres for the thickest areas of the final sample). Irradiation has thus transformed only the first top layers of the organic residue, forming a thin crust of over-photolyzed matter. The optical microscope analysis provides a picture of the sample surface, which clearly shows a morphology variation after over-irradiation.

On the other hand, the IR beam probes the full depth of the sample, leading to an average spectrum of the whole material. The IR transmission spectrum remains thus still largely dominated by the non-photolyzed residue. We assume that, owing to the observed morphological changes, the top layers have been transformed from soluble to insoluble material. To test this hypothesis, the sample was then washed with water to remove the soluble organic part and dried, as described in the experimental section.

An image of the resulting sample is visible in Figure 1c where the soluble part has been removed. Except for the non photolyzed parts (soluble material), all the structures are still present, showing that an insoluble material has indeed been formed as a crust where the residue was over-irradiated. Coloured structures (right, bottom) are actually composed of the same material, but

thicker, thus scattering differently the visible light from the microscope. Figure 2c presents the IR spectrum of one of the thickest areas of this insoluble component, here obtained with the IR microscope (spot size 25 μm), whereas spectra 2a and 2b were obtained within the cryostat, representing an average spectrum of the whole sample. It should be noted that the presence and the relative ratios of the bands in spectrum 2c are identical throughout the sample, independently of the position of the IR beam of the microscope. This last spectrum pertaining to the insoluble material will now be discussed in more detail. Bands identifications were made following Bellamy (1975) and Socrates tables (Bellamy 1975, Socrates 2004).

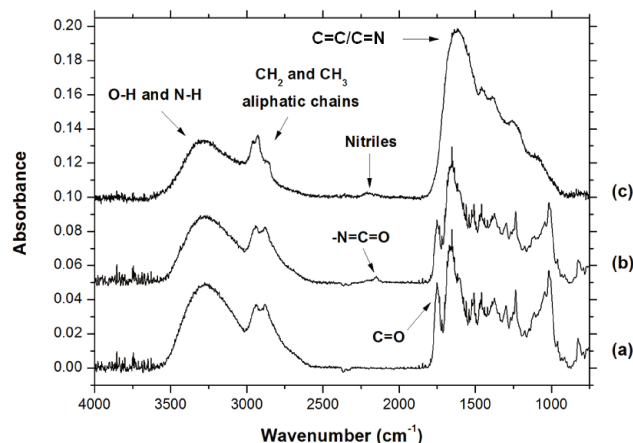


Figure 2. Infrared spectra of sample 1, corresponding to Figure 1 sequence. (a) Non irradiated organic residue. (b) VUV-irradiated residue (73h). (c) Insoluble matter only, after liquid water extraction. Spectra (a) and (b) were taken in-situ in the vacuum of the cryogenic chamber. Spectrum (c) was obtained using the IR microscope at the SOLEIL synchrotron SMIS beamline.

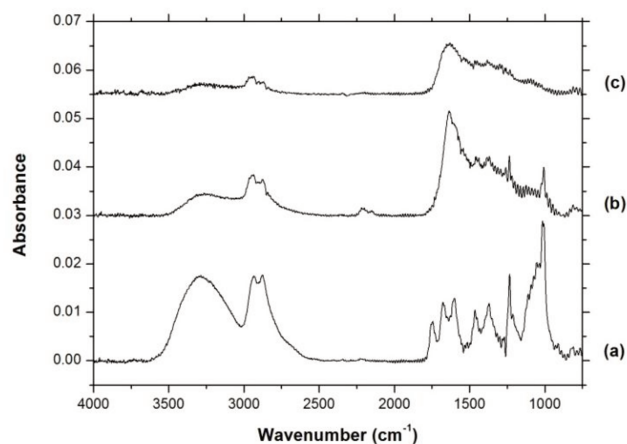


Figure 3. Infrared spectra of sample 2. (a) Non irradiated organic residue, much thinner than sample 1. (b) VUV-irradiated (73h) residue. (c) Photolyzed (insoluble) matter only, after liquid water extraction. The spectra were all taken within the cryogenic chamber.

Compared to the soluble material, the bands related to HMT have totally disappeared. Furthermore, in the range 1800-900 cm^{-1} , the spectrum appears simpler with a few noticeable broad bands. Features at 1457 and 1385 cm^{-1} can be attributed to asymmetric

and symmetric wagging modes of aliphatic $-\text{CH}$ ($-\text{CH}_3$). Another broad feature centred on 1240 cm^{-1} can be related to aromatic skeletal modes (Ferrari, Rodil & S.E., Robertson 2003). A stretching C-O band is seen at 1097 cm^{-1} . Finally, the most prominent feature appears at 1616 cm^{-1} which contains several contributions (see figure 4A). The following weak carbonyl bands ($\nu\text{C=O}$) are tentatively observed at 1770 cm^{-1} for esters, 1713 cm^{-1} for carbonyls on aliphatic structures, and 1680 cm^{-1} for amides. Finally several bands are also present between 1616 and 1585 cm^{-1} that can be related to C=C (alkenes or aromatics) or imines (C=N) stretching modes. In the higher frequency range (Figure 4B), a broad band centred at 3350 cm^{-1} is attributed to O-H and N-H stretching modes (alcohols, carboxylic acids and/or amines). Finally, a nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ band is also observed at 2200 cm^{-1} . Several well-known features of aliphatic C-H stretching modes are present around 2950 cm^{-1} and, next to it, a quite small contribution of $\text{sp}^2 =\text{C-H}$ stretch (alkenes or aromatics) is detected. Basically, this new material presents a more unsaturated carbon backbone than the initial non over-irradiated soluble organic residue, with a few heteroatoms functions.

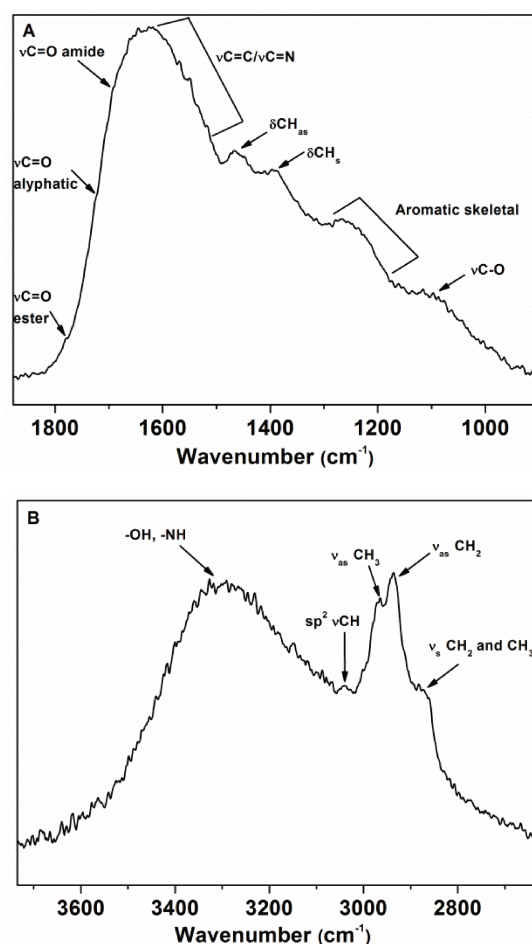


Figure 4. Enlarged version of the infrared spectrum of the insoluble fraction of the over-irradiated residue (2c) in the 3700 – 2700 cm^{-1} region of the spectrum (A) and in the region 1800 – 900 cm^{-1} (B). See Table 1 for a comparison with Tagish Lake features.

In order to confirm that the spectral changes were actually only due to the VUV irradiation, a second sample, thinner, was prepared. A macro IR spectrum (in the cryostat) of sample 2, before over-irradiation, is shown in Figure 3a, and presents the characteristic features of soluble organic residues. It is similar to the IR spectrum of sample 1 (Figure 2a) except for the HMT bands, which are stronger, and the O-H bands at 3280 and 1670 cm^{-1} , which are weaker. Sample 1 was exposed to air for micro scale analyses, and macro scale IR spectroscopy was then performed after this exposure, explaining these differences. These differences are due to the exposure to air of sample 1 during the micro-IR analyses that lasted $\sim 30\text{h}$, resulting in the loss of some HMT, which is volatile at room temperature, and the adsorption of some atmospheric water. Since this sample 2 was much thinner than sample 1, a much larger fraction of this second organic residue was photolyzed. As opposed to sample 1, spectra before (3a) and after over-irradiation (3b) of sample 2 now do

show a clear change that tends to resemble the insoluble material spectrum just described above (2c). However, the sample was still optically thick to VUV radiation and the soluble part was not totally converted into insoluble organic matter through photolysis since HMT features are still present. Figure 3c finally displays the macro IR spectrum of sample 2 after water extraction of the soluble part. This spectrum is now almost identical to the one obtained for sample 1 (2c). This comparison between micro (Figure 2c) and macro scales (Figure 3c) IR spectrum clearly demonstrates that, once the insoluble material is formed and washed off the soluble material, the insoluble part is homogeneously distributed across the sample. The insoluble part lies actually on top of the soluble one prior to water extraction on both samples.

Table 1. Comparison between the observed features in the over-irradiated laboratory residue and the main features appearing in the IOM extracted from Tagish Lake (IOM data from Kebukawa et al, 2011)

Peak position (cm^{-1})		Vibrational mode	Functional group
Insoluble material	IOM Tagish lake		
3326	3400	O-H stretch	Alcohol, carboxyl
3030	3060	C-H stretch	Aromatic CH
2956	2955	C-H asymmetric stretch	Aliphatic CH_3
2926	2925	C-H asymmetric stretch	Aliphatic CH_2
2872	2870	C-H symmetric stretch	Aliphatic CH_3
2855	2855	C-H symmetric stretch	Aliphatic CH_2
2200	nd	$\text{-C}\equiv\text{N}$ stretch	nitrile
1729	1725	C=O stretch	Esters
1713	1710	C=O stretch	Aliphatic ketones
1682	1665	C=O stretch	Amide
1616-1585	1600-1580	C=C or C=N stretch	Alkene, Imine, Aromatic
1457	1455	C-H asymmetric bend	Aliphatic CH_3
1385	1375	C-H symmetric bend	Aliphatic CH_3
1240	1210	Aromatic skeletal	
1097	1160	C-O stretch	

As a conclusion of our results, we consider that spectrum 2c (sample 1) does represent a typical IR spectrum of an over-irradiated organic residue. Our results demonstrate that it is indeed possible to form an insoluble organic material from a soluble organic one submitted to a subsequent VUV irradiation. This insoluble material then protects the soluble part from further VUV irradiation. Similar results were obtained by other groups using ion bombardment (Brucato, Baratta & Strazzulla 2006), although UV photons are thought to dominate the polymerization and carbonization process (Jenniskens et al. 1993).

4. Astrophysical implication

Our experimental approach is related to the late stages of the molecular cloud out of which the sun, planets and many debris formed. Icy grains were exposed to various irradiation and thermal heating effects during the formation of the solar nebula as well as most probably during the protoplanetary disk early evolution, as depicted in the model of Ciesla & Sandford (2012) (Ciesla & Sandford 2012). As shown from our laboratory experiments, some soluble and insoluble organic materials can find their origin in the photo and thermal evolution of ices. The

icy grains then agglomerated during the accretion phase and were incorporated into planetesimals whose leftovers are minor bodies such as asteroids and comets, the parent bodies of meteorites.

In Figure 5 we associate the infrared spectrum of our produced insoluble material with the spectra of IOM extracted from two most primitive and organic carbon rich chondrites, Tagish Lake and Murchison, for which data are available in the literature. The insoluble material obtained from our template of interstellar ices shows a noticeable IR spectral resemblance with the IOM of the Tagish Lake meteorite (data from Kebukawa et al. 2011 (Kebukawa, Alexander & Cody 2011)) in terms of band positions (Table 1). Among the 15 infrared bands identified in our residue, 14 band positions correspond to those observed in the IOM of Tagish Lake. Thus, similar chemical functions are present in both insoluble materials produced from simple ices and the Tagish Lake IOM. Some differences are however visible in band intensities and bandwidths. Therefore, the chemical structures of these two samples are different while presenting similar chemical functions. Especially the band related to the aromatic skeletal vibration (1240 cm^{-1}) in Tagish Lake is clearly wider and much more intense than in our insoluble material suggesting a higher

degree of maturation of the organic matter of Tagish Lake and thus a far more developed sp^2 carbon network (Carpentier et al. 2012), more similar to a kerogen. The IR spectral differences are somewhat more important with the Murchison meteorite, in particular the C=O band at 1710 cm^{-1} and the aromatic skeleton vibrational modes around 1240 cm^{-1} which shows an even larger intensity. For the carbonyl stretch, we note that this band has disappeared upon over irradiation in our samples. As it is present in meteoritic IOM, it might find its origin in the post accretion evolution of the planetesimals where oxidative processes (via aqueous alteration and/or thermal metamorphism) were at work (see Kebukawa et al, 2011 and references therein (Kebukawa, Alexander & Cody 2011)).

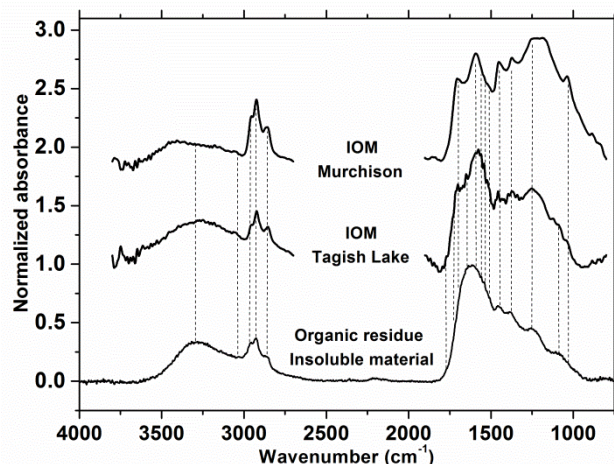


Figure 5. Comparison between the infrared spectra of our insoluble residue (bottom) with the spectra of IOM extracted from Tagish-Lake and Murchison. For meteorites, data are taken from Kebukawa et al (2011). The vertical dotted lines refer to the bands observed in the enlarged figure from the infrared spectrum of the residue (Figure 4 A and B).

Our insoluble organic material produced in the laboratory is thus only a step toward meteoritic IOM and would require additional processes to improve the match, such as thermal metamorphism, aqueous alteration or the possible interactions with the various mineral phases usually present in parent bodies of meteorites. Incidentally, Raman analyses at 532 nm of our samples did not show any D and G bands but only a high level of fluorescence, already noticed by Muñoz Caro et al. 2006 (Muñoz-Caro et al. 2006). This absence likely results from a far lesser maturation and organization of the carbon structural units in our samples as compared to meteorites, a well-known phenomenon described for instance in Marchand (1986) (Marchand 1986) to explain the onset of graphitization in amorphous carbon materials.

It should be noted, as clearly shown in the original data from Kebukawa et al. 2011 (Kebukawa, Alexander & Cody 2011), that each meteorite presents its own infrared spectrum and thus meteoritic IOM cannot be characterized by a unique spectrum. This reflects a natural tendency to heterogeneity that is observed within different classes of meteorites as well as within the same meteorite. These heterogeneities are due to specific and local evolution of this matter upon different conditions.

The origin of IOM in primitive meteorites is a longstanding and debated problem (Quirico et al. 2014). Despite its importance as a

tracer for different physical processes in the solar nebula, one should keep in mind that this IOM is always mixed, although in different proportions, with the SOM, which represents from 5 to 30% in mass of the organic matter within different classes of meteorites (Sephton 2002). Our laboratory results clearly indicate that the evolution from soluble to insoluble material is possible as a consequence of further UV irradiation of the soluble material originating from ices. This result is also well supported by the observation of organic globules in Tagish Lake by Nakamura-Messenger et al. 2006. These globules, revealing a high D/H ratio, are thought to be compatible with the organic residues produced from ices photochemistry in cold environments. In poorly altered meteorites like those just cited before, as well as in the Paris meteorite, a pristine fraction of the SOM and IOM originating from the photochemistry of astrophysical ices may well have been preserved in the matrix of the meteorite. This hypothesis is supported by the recent in situ analyses of the organic matter distribution inside meteorites by Le Guillou (Le Guillou & Brearley 2014, Le Guillou et al. 2014), which indicates that some soluble and insoluble materials can be brought together with water during the grain accretion forming the meteorite parent bodies. Indeed, as tentatively shown in Merouane et al. 2012 (Merouane et al. 2012), micro-IR spectral similarities between some selected carbon rich fragments from the Paris meteorite matrix and some features observed toward a molecular cloud IR source (GCS3) have been reported. It suggests the likely presence of some interstellar hydrocarbons in Paris and thus a genuinely unaltered fraction of organic matter in this meteorite, which suffered quite a small degree of aqueous alteration as discussed by Hewins et al. 2014 and, especially from the molecular carbon distribution, also pointed out by Martins et al. (Martins et al. 2015).

Other sources of insoluble material, involving experimental simulations of hot plasma condensation in the internal solar nebula have recently been proposed (Biron et al. 2015, Kuga et al. 2015). These experiments may indeed account for a more mature insoluble material production but without explaining the formation of the soluble oxygen-rich material that is also included in primitive meteorites. In this case, the formation of this IOM would require a mechanism within the inner solar nebula but both mechanisms may well co-exist in the building up of the meteoritic IOM. As for our hypothesis involving ices, we may also note that radial mixing from turbulent motions of materials from different origins, in particular from cold ices toward the inside of the solar system, has been proposed for example by Bockelée-Morvan et al (Bockelée-Morvan et al. 2002). Certainly, the origin of organic matter in meteorites is not univocal and should come from different processes.

5. Conclusions

From simple molecular ices (H_2O , CH_3OH and NH_3) and UV photons only, we form a complex soluble organic material (the organic residue). Upon excess irradiation, an insoluble fraction is formed. A noticeable similarity in the infrared spectra with Tagish Lake IOM is observed and, to a lesser extent, with Murchison IOM.

Empirically, we propose a mechanism that would explain the presence, at least in part, of both soluble and insoluble material in

astrophysical objects. The soluble fraction formation occurs from the photo- and thermal processing (or radiolysis) of astrophysical ices during the solar nebula formation and its subsequent evolution into a protoplanetary disk. This soluble material becomes progressively more and more photo- and/or ion-processed at the surface of the grains forming an insoluble crust. This crust protects the underlying soluble fraction from further UV irradiation and thus from photo-destruction. During the accretion, both soluble and insoluble material are incorporated into planetesimals of the Solar System, some of which are parent bodies of meteorites. These organics can evolve in these minor bodies of different sizes, following various possible secondary alteration pathways such as thermal metamorphism and/or aqueous alteration, and are finally converted into the organic materials found in carbonaceous meteorites SOM and IOM, although some may have remained preserved from further processing as suggested by the very low alteration phases observed in some meteorites. Only further laboratory studies taking into account these secondary alteration processes may help to produce more mature materials approaching meteoritic organic matter and to propose a global astrophysical scenario for its origin.

Acknowledgements

We are indebted to Dr. Y. Kebukawa for providing the Tagish Lake and Murchison IOM electronic data. This experiment is part of the MICMOC set-up financed by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). This work has been also funded by French national programs "Programme National de Planétologie" (P.N.P., INSU), "Programme de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire" (P.C.M.I., INSU) and the "Centre National d'Etudes Spatiales" (C.N.E.S) from its exobiology program.

References

- Agarwal VK, Schutte W, Greenberg JM, Ferris JP, Briggs R, et al. 1985. *Orig. Life Evol. Biosph.* 16(1):21–40
- Alexander CMO, Fogel ML, Yabuta H, Cody GD. 2007. *Geochem. Cosmo. Acta.* 71:4380–4403
- Alexander CMO, Russell SS, Arden JW, Ash RD, Grady MM, Pillinger CT. 1998. *Meteorit. Planet. Sci.* 33:603–22
- Bellamy LJ. 1975. In *The infrared spectra of complex molecules*. Wiley ed. ed.
- Belloche A, Müller HSP, Menten KM, Schilke P, Comito C. 2013. *Astron. Astrophys.* 559:A47
- Bennett CJ, Pirim C, Orlando TM. 2013. *Chem. Rev.* 113:9086–9150
- Bernstein DI, Sandford SA, Allamandola LJ, Chang S, Bernstein M, Scharberg MA. 1995. *Astrophys. J.* 454:327–44
- Biron K, Derenne S, Robert F, Rouzaud JN. 2015. *Meteorit. Planet. Sci.* 50(8):1408–22
- Bockelée-Morvan D, Crovisier J, Mumma MJ, Weaver HA. 2004. *Comets II*, pp. 391–424
- Bockelée-Morvan D, Gautier D, Hersant F, Huré J-M, Robert F. 2002. *A&A.* 384:1107–18
- Briani G, Fray N, Cottin H, Benilan Y, Gazeau M-C, Perrier S. 2013. *Icarus.* 226(1):541–51
- Briggs R, Ertem G, Ferris JP, Greenberg JM, McCain PJ, et al. 1992. *Orig. Life Evol. Biosph.* 22:287–307
- Brucato JR, Baratta GA, Strazzulla G. 2006. *Astron. Astrophys.* 455(2):395–99
- Carpentier Y, Féraud G, Dartois E, Brunetto R, Charon E, et al. 2012. *A&A.* 548:A40–54
- Chen Y-J, Chuang K-J, Muñoz Caro GM, Nuevo M, Chu C-C, et al. 2014. *Astrophys. J.* 781:15
- Ciesla FJ, Sandford SA. 2012. *Science* (80-.). 1217291:
- Cody GD, Heying E, Alexander CMO, Nittler LR, Kilcoyne a LD, et al. 2011. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108(48):19171–76
- Cronin JR, Chang S. 1993. Organic matter in meteorites: molecular and isotopic analyses of the murchison meteorite.
- d'Hendecourt L, Dartois E. 2001. *Spectrochim. Acta. A.* 57(4):669–84
- D'Hendecourt LB, Allamandola LJ, Baas F, Greenberg JM. 1982. *Astron. Astrophys.* 109:L12–14
- d'Hendecourt LLS, Jourdain de Muizon M, Dartois E, Breittellner M, Ehrenfreund P, et al. 1996. *A&A.* 315L:365–68
- Danger G, Fresneau A, Abou Mrad N, de Marcellus P, Orthous-Daunay F, et al. 2016. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 189:184–96
- Danger G, Orthous-Daunay F, de Marcellus P, Modica P, Vuitton V, et al. 2013. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 118:184–201
- de Marcellus P, Meinert C, Myrgorodska I, Nahon L, Buhse T, et al. 2015. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112(4):965–70
- de Marcellus P, Meinert C, Nuevo M, Filippi J-J, Danger G, et al. 2011. *Astrophys. J.* 727(2):L27
- Derenne S, Robert F. 2010. *Meteorit. Planet. Sci.* 45(9):1461–75
- Dumas P, Polack F, Lagarde B, Chubar O, Giorgetta JL, Lefrançois S. 2006. *Infrared Phys. Technol.* 49:152–60
- Dworkin JP, Deamer DW, Sandford SA, Allamandola LJ. 2001. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 98(3):815–19
- Ehrenfreund P, Charnley SB. 2000. *Annu. Rev. Astron. Astr.* 38:427–83
- Ferrari AC, Rodil SE, S.E., Robertson J. 2003. *Phys. Rev. B.* 67:155306
- Garrod RT, Widicus Weaver SL, Herbst E. 2008. *Astrophys. J.* 682:283–302
- Hayatsu R, Matsuoka S, Scott RG, Studier MH, Anders E. 1977. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41:1325–39
- Herbst E, van Dishoeck EF. 2009. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 47:427–80
- Hewins RH, Bourot-Denise M, Zanda B, Leroux H., Barrat J-A, et al. 2014. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 124:190–222
- Jenniskens P, Baratta GA, Kouchi A, de Groot MS, Greenberg JM, Strazzulla G. 1993. *Astron. Astrophys.* 273:583–600
- Kebukawa Y, Alexander CMO, Cody GD. 2011. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75(12):3530–41
- Kuga M, Marty B, Marrocchi Y, Tissandier L. 2015. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112(23):7129–34
- Le Guillou C, Bernard S, Brearley AJ, Remusat L. 2014. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 131:368–92
- Le Guillou C, Brearley A. 2014. *Geochim. Cosmochim. Acta.*

131:344–67

- Marchand A. 1986. In *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, ed A Léger, L.d'Hendecourt, N Boccara, pp. 31–54. D. Reidel Publishing Company, NATO ASI series
- Martins Z, Modica P, Zanda B, d'Hendecourt LLS. 2015. *Meteorit. Planet. Sci.* 50(5):926–43
- Meinert C, Filippi JJ, de Marcellus P, Le Sergeant d'Hendecourt L, Meierhenrich UJ. 2012. *Chem. Plus Chem.* 77(3):186–91
- Meinert C, Myrgorodska I, Marcellus P De, Buhse T, Nahon L, et al. 2016. *Science* (80-.). 352:208–12
- Merouane S, Djouadi Z, d'Hendecourt LLS, Zanda B, Borg J. 2012. *Astrophys. J.* 756(2):154
- Muñoz Caro GM, Meierhenrich UJ, Schutte WA, Barbier B, Arcones Segovia A, et al. 2002. *Nature*. 416(6879):403–6
- Muñoz Caro GM, Schutte WA. 2003, *Astron. Astrophys.* 412(1):121–132
- Muñoz-Caro GM, Matrajt G, Dartois E, Nuevo M, d'Hendecourt L, et al. 2006. *Astron. Astrophys.* 459(1):147–59
- Nakamura-Messenger K, Messenger S, Keller LP, Clemett SJ, Zolensky ME. 2006. *Science* (80). 314:1432–39
- Nuevo M, Meierhenrich UJ, D'Hendecourt L, Muñoz Caro GM, Dartois E, et al. 2007. *Adv. Sp. Res.* 39:400–404
- Öberg KI, Boogert ACA, Pontoppidan KM, van den Broek S, van Dishoeck EF, et al. 2011. *Astrophys. J.* 740:109
- Oro J. 1961. *Nature*. 190:389
- Quirico E, Orthous-Daunay F-R, Beck P, Bonal L, Brunetto R, et al. 2014. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 136:80–99
- Rawlings JMC, Williams DA, Viti S, Duley WW. 2013. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 430:264–73
- Schmitt-Kopplin P, Gabelica Z, Gougeon RD, Fekete A, Kanawati B, et al. 2010. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107(7):2763–68
- Sephton M. 2002. *Nat. Prod. Rep.* 19:292–311
- Socrates G. 2004. in *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 3rd ed. Wiley ed. ed.
- Vinogradoff V, Duvernay F, Danger G, Theule P, Chiavassa T, et al. 2011. *Astron. Astrophys.* 530:A128

Conclusion et perspectives

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des glaces interstellaires par l'intermédiaire d'analogues réalisés en laboratoire. Notre attention s'est portée sur l'évolution de la matière organique dans ces glaces lorsqu'elles sont soumises à un processus énergétique (irradiation VUV) et/ou thermique. Deux approches complémentaires ont été utilisées à cette fin. En premier lieu, des études mécanistiques, focalisées sur la réactivité entre molécules neutres, initiée par un processus thermique, ont été réalisées pour comprendre la formation de molécules spécifiques au sein du manteau de glace : les aminoalcools et les hydroxynitriles. Ces études ont été conduites grâce au dispositif AHIAA. Les résultats apportés par ces études sont les suivants :

- Il existe une compétition entre la formation de l' α -aminoéthanol et celle du 2-hydroxypropionitrile à partir de l'acétaldéhyde, lorsque ce dernier est en présence de NH_3 et HCN . Les analyses des spectres IR couplées aux spectres de masse montrent également que des polymères de l' α -aminoéthanol et du 2-hydroxypropionitrile se forment lors du réchauffement et subliment à plus haute température que les monomères. Plus la quantité d'acétaldéhyde dans la glace est importante, plus on observe l'apparition de ces polymères. Les calculs de chimie quantique révèlent que la réaction de l'acétaldéhyde avec le NH_3 est plus favorable que celle avec l'ion CN^- . Dans des proportions plus réalistes du mélange de départ, contenant donc plus de NH_3 que de HCN , la formation de l' α -aminoéthanol et de ses polymères est largement favorisée par rapport à la formation du 2-hydroxypropionitrile. Cela signifie donc que la première étape de la réaction de Strecker vers la formation de l'alanine, impliquant la formation de l' α -aminoéthanol, est tout à fait envisageable dans les glaces interstellaires, et que les ions CN^- pourraient rester disponibles pour poursuivre la réaction de Strecker et former l'aminopropionitrile à partir de l' α -aminoéthanol.
- Le même type d'étude réalisé avec de l'acétone à la place de l'acétaldéhyde mène à des résultats différents. La réaction de l'acétone avec NH_3 pour former le 2-aminopropan-2-ol est en effet possible, mais pas à partir d'une glace Acétone: NH_3 , comme c'était le cas avec l'acétaldéhyde. L'énergie d'activation de la réaction (42 kJ.mol^{-1}) est trop élevée, possiblement à cause de l'encombrement stérique supérieur pour l'acétone que pour l'acétaldéhyde, et les réactifs subliment sans réagir lors du réchauffement. Ce n'est qu'en rajoutant de l'eau dans la glace initiale que la réaction peut avoir lieu. Cela met en évidence un double effet possible de l'eau dans la réactivité thermique des glaces : un rôle de catalyseur, en participant au transfert de proton nécessaire à la réaction, et un rôle de

piégeage des espèces dans la phase solide, montré pour la première fois dans ces expériences. En effet, alors que l'ammoniac et l'acétone subliment normalement à 120 et 140 K respectivement sans réagir, l'eau qui sublime à 180 K piège une partie des deux réactifs au-delà de leur température de désorption, permettant la formation du 2-aminopropan-2-ol.

- Enfin, l'ajout de HCN à l'acétone et au NH_3 vient là encore montrer un résultat très différent de celui de l'acétaldéhyde. En effet, là où la réaction de NH_3 sur l'acétaldéhyde dominait par rapport à celle du HCN, on a l'effet contraire dans le cas de l'acétone : dans le cas d'un mélange acétone: NH_3 :HCN ou acétone: NH_3 :HCN: H_2O , la formation du 2-aminopropan-2-ol est inhibée par la réaction de CN^- sur l'acétone pour former le 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile. Cela rend donc peu probable la formation de précurseurs de l'acide 2-aminoisobutyrique par l'intermédiaire de la synthèse de Strecker à partir de l'acétone dans les glaces interstellaires. En revanche, on pourrait s'attendre à un chemin réactionnel menant à la formation d'un hydroxyacide après hydrolyse du 2-hydroxy-2-methylpropanenitrile.

La deuxième approche est tournée vers l'étude globale des résidus issus de l'irradiation et du réchauffement des glaces, dans le but de mieux appréhender la diversité moléculaire découverte dans ces résidus par les premières analyses Orbitrap. Nos recherches se sont d'abord tournées vers l'analyse détaillée d'un résidu issu d'une glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 3:1:1 irradiée et déposée pendant 48h à 77 K avant d'être réchauffée à température ambiante à l'aide du dispositif MICMOC de l'IAS. L'analyse des diagrammes de Van Krevelen issus de l'analyse des données Orbitrap a permis d'améliorer la compréhension de la composition des milliers de molécules détectées. Tout d'abord, trois groupes distincts de molécules ont été identifiés : CHNO , CHO et CHN . Le groupe le plus abondant est CHNO , suivi de CHO et CHN . L'adaptation d'une cartographie des diagrammes de Van Krevelen utilisée à l'origine pour classer la matière organique naturelle, couplée à l'utilisation de l'équivalent d'aromaticité X_c a permis de conclure que la plupart des espèces détectées dans le résidu sont des chaînes alkyles qui portent des fonctions chimiques telles que des acides carboxyliques, esters, amides, alcools, aldéhydes ou amines. On trouve en plus faible quantité des systèmes conjugués surtout au sein du groupe CHN . On a ainsi montré que l'on peut obtenir une vision générale du contenu moléculaire d'un échantillon complexe en un seul procédé analytique. L'analyse de cet échantillon pourra servir de référence à comparer aux études futures.

Pour aller plus loin, nous avons cherché à étudier l'influence des modifications dans la formation et l'altération des résidus sur les analyses Orbitrap, et donc sur la composition de ces résidus. Grâce à une nouvelle approche d'analyse des données Orbitrap appliquée à 15 échantillons, nous avons pu

montrer, en croisant ces résultats avec les analyses IRTF, que nous sommes capables de détecter de manière tangible et répétable des modifications dans la composition des résidus en fonction de la composition initiale des glaces et des processus d'altérations subis. Nous avons ainsi pu déterminer que la quantité initiale de NH_3 dans la glace influe directement sur la quantité d'azote incorporée dans le résidu. Nous avons également pu relier le rôle de piégeage de l'eau mis en évidence dans les études mécanistiques à certains résultats obtenus par Orbitrap : L'enrichissement en eau de la glace initiale induit un enrichissement en azote dans le résidu, possiblement expliqué par le piégeage de NH_3 ou d'autres molécules azotées formées par irradiation, favorisant ainsi la chimie de l'azote lors du réchauffement et la formation du résidu. L'eau pourrait également jouer un rôle de matrice, limitant la recombinaison locale des radicaux formés par irradiation en les isolant. Cela pourrait favoriser la formation de nouveaux produits par diffusion des radicaux lors du réchauffement, ayant pour effet d'enrichir encore le résidu.

Enfin, nous avons déterminé que la sur-irradiation VUV d'un résidu à température ambiante pendant 48 h produisait une fine couche de matière insoluble dans les solvants usuels. L'analyse par Orbitrap de la partie soluble restante révèle une modification de sa composition due à la sur-irradiation : elle est significativement appauvrie en oxygène comparée au même résidu avant sur-irradiation. Cette déplétion est interprétée comme provenant potentiellement de la décarbonylation ou déshydratation de groupes carbonyles dans le résidu qui libéreraient CO ou H_2O dans la phase gazeuse. On observe également en spectroscopie IR l'apparition d'isocyanates qui pourraient provenir de la dégradation d'amides ou d'acides carbamiques par la sur-irradiation UV.

L'ensemble des résultats de cette approche globale a été comparé à des analyses effectuées sur la matière organique des météorites de Murchison et de Tagish Lake, car les conditions simulées par nos résidus pourraient correspondre à une partie de l'évolution vécue par la matière organique détectée dans les chondrites carbonées. La comparaison est prometteuse sous plusieurs aspects. La répartition des molécules détectées dans la SOM de Murchison par des analyses ciblées au sein des différentes familles moléculaires définies par la cartographie adaptée du diagramme de Van Krevelen correspond assez fidèlement à la répartition du groupe CHNO de notre résidu 3:1:1 (même si nous avons conscience qu'il s'agit d'une comparaison sommaire qui demande à être confirmée en utilisant la même technique d'analyse sur la SOM météoritique que sur le résidu). Le rapport moyen $\frac{O}{C}$ obtenu à partir des analyses FTICR de la SOM de Murchison (0,2) est compatible avec celui de la partie soluble de nos résidus sur-irradiés. La comparaison entre le spectre IR de l'IOM de la météorite de Tagish Lake et celui de la matière insoluble du résidu sur-irradié montre de nombreuses similarités en matière de position de bandes. En revanche, il reste bien entendu des différences. La bande IR relative au squelette aromatique de l'IOM de Tagish Lake est bien plus intense que celle de notre

résidu, témoignant d'une plus grande maturation de l'IOM météoritique, plus proche d'un kérogène. Le rapport moyen $\frac{N}{C}$ de la SOM de Murchison est très inférieur (0,03) à ceux de tous les résidus. Ces différences peuvent certainement être en partie expliquées par les processus d'altération secondaires (altération aqueuse ou métamorphisme) subis par les corps parents des météorites, faisant encore évoluer la matière organique météoritique. Néanmoins, les similarités semblent indiquer que nos résidus peuvent représenter une partie de l'évolution subie par la matière organique des chondrites carbonées. En particulier la possibilité de former de la matière insoluble présentant des similarités avec l'IOM météoritique par sur-irradiation UV d'un résidu soluble est un résultat très intéressant qui pourrait suggérer que l'IOM et la SOM météoritique ont pour partie une origine commune antérieure à l'accrétion ayant formée les corps parents. Ces SOM et IOM ont pu par la suite subir de nouvelles évolutions au sein des corps parents, notamment par altération aqueuse.

Les perspectives ouvertes par ce travail de thèse sont multiples.

Dans le cadre des études mécanistiques, il reste une étape de la synthèse de Strecker menant à l'alanine qui n'a pas été étudiée dans les glaces. Il s'agit de l'attaque nucléophile par CN^- de l'éthanimine ($(CH_3)HC=NH$) pour former l'aminopropionitrile ($NH_2CH(CH_3)CN$). Les étapes suivant la formation du 2-aminopropan-2-ol (à partir de l'acétone et de NH_3) dans la synthèse de Strecker sont sans doute moins importantes à étudier puisque nous avons vu que la formation du 2-aminopropan-2-ol est inhibée en présence de HCN. En ce qui concerne la formation de la glycine par la synthèse de Strecker, les étapes ont toutes été validées dans les glaces depuis le formaldéhyde jusqu'à l'aminocétonitrile (la dernière étape est impossible en phase solide). Cependant, il serait intéressant d'étudier si la réaction complète peut être réalisée en une seule expérience, c'est-à-dire de vérifier si l'on peut former de l'aminocétonitrile en réchauffant une glace contenant H_2O , H_2CO , NH_3 , HCN, $HCOOH$ et CO_2 par exemple.

Pour ce qui est des analyses de résidus par Orbitrap, cette thèse est pionnière sur cette approche, et pose les bases pour les développements futurs. Les résultats obtenus avec les résidus n'ont pour l'instant pu être comparés qu'avec des analyses de météorites effectuées avec des techniques différentes de l'Orbitrap. Il sera primordial pour confirmer ces résultats d'analyser la matière organique soluble d'une météorite avec un Orbitrap, dans les mêmes conditions et avec les mêmes outils de traitement que nos résidus. Pour aller plus loin, il sera intéressant de réaliser ces analyses sur la matière organique soluble de plusieurs classes de chondrites carbonées se différenciant par leur altération, et de les confronter aux analyses des résidus.

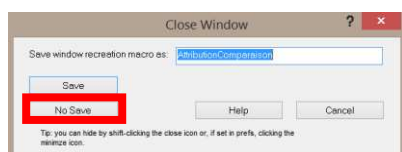
Le but ultime (certainement utopique) d'une cartographie complète dans les plans DBE vs $\frac{N}{C}$ et DBE vs $\frac{O}{C}$ serait de pouvoir remonter à la composition initiale de la glace à partir de l'analyse Orbitrap d'un échantillon inconnu tel que de la SOM de météorite. Pour améliorer ce début de cartographie entamé pendant cette thèse, il faudrait analyser plus de mélanges différents (certainement moins riches en ammoniac pour se rapprocher des valeurs des météorites). Le travail effectué dans cette thèse peut être vu comme une preuve de concept qui doit maintenant être développée. Afin d'améliorer la comparaison avec la matière organique météoritique, chercher à compléter l'évolution des résidus en simulant de l'altération aqueuse ou du métamorphisme en chauffant le résidu pourrait être une piste prometteuse.

La technologie de spectrométrie de masse par Orbitrap est en train d'être miniaturisée grâce au projet « cosmorbitrap » (Briois et al., 2016), pour à terme être embarquée à bord de sondes spatiales. Cette technique d'analyse mérite donc que l'on s'y intéresse, et l'approche développée dans cette thèse pour interpréter les données Orbitrap pourrait fournir une méthode de caractérisation rapide et efficace permettant d'obtenir une première interprétation en réduisant les données spatiales.

Annexe – Tutoriel ATTRIBUTOR

ATTRIBUTOR est un outil développé sur le logiciel IGOR par François-Régis Orthous-Daunay et Roland Thissen de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), permettant de traiter les données issues du logiciel Xcalibur™ après une analyse d'échantillon par un LTQ Orbitrap XL. Cette annexe est destinée à servir de tutoriel pour utiliser ATTRIBUTOR. La version utilisée ici est ATTRIBUTOR_v1 13 Helsinki, que j'ai légèrement modifiée pour répondre à mes besoins.

Avant de rentrer dans le vif du sujet, une remarque mérite d'être faite sur l'utilisation d'Attributor due à l'environnement IGOR. Lorsque vous fermez une quelconque fenêtre, vous allez rencontrer ce message :

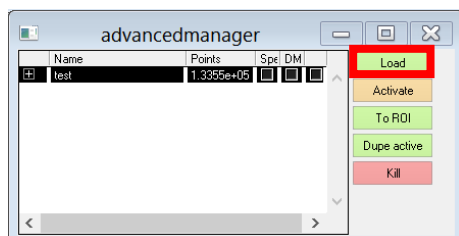


Il est important de toujours appuyer sur **NO Save** pour garantir le bon fonctionnement d'Attributor. Cette boîte de dialogue peut être évitée en maintenant la touche **Alt** lors de la fermeture d'une fenêtre.

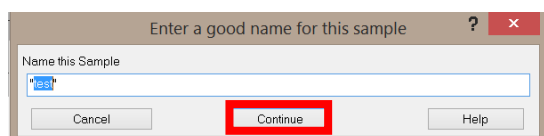
I. Charger des données

La première étape de toute analyse consiste à charger les données dans Attributor. Les données doivent être sous la forme d'un fichier texte à deux colonnes (m/z et intensité). L'idéal est d'obtenir ce fichier grâce à l'outil d'exportation au format texte des données Xcalibur développé par Roland Thissen et François-Régis Orthous-Daunay à l'IPAG.

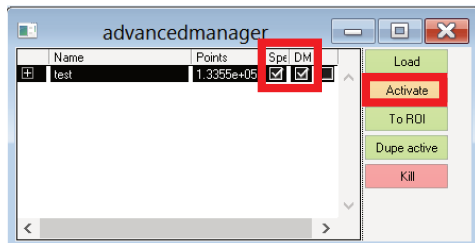
Dans la fenêtre **advancedmanager**, cliquer sur **Load**.



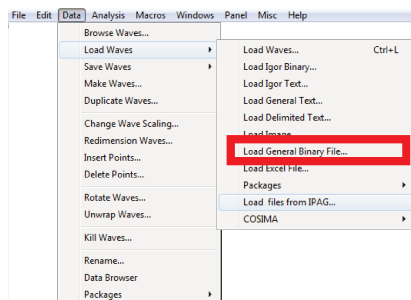
Choisir le nom sous lequel le fichier apparaîtra dans Attributor. Cliquer sur **Continue**.



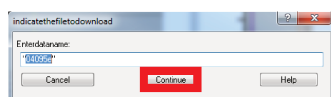
Dans la fenêtre **advancedmanager**, le nouveau fichier apparaît, accompagné du nombre de points. Cliquer sur **Activate** pour rendre ces données actives. Un seul jeu de données peut être actif en même temps. Il est néanmoins possible de prévisualiser le spectre ou le diagramme DMvM sans activer le jeu de données (en conservant donc activé un autre jeu de données pour pouvoir les comparer) en cochant respectivement les cases **Spe** ou **DM**.



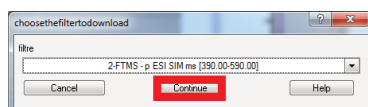
De manière alternative, il est possible de charger directement des données depuis le serveur ftp de l'IPAG. Pour cela, cliquez sur **Data/Load waves/Load files from IPAG...**



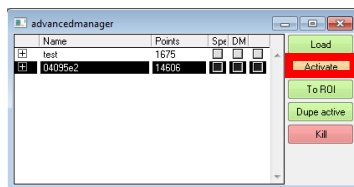
Indiquez le nom du dossier où se trouve le fichier à télécharger dans la fenêtre qui apparaît puis cliquez sur **Continue**.



Indiquez quel fichier télécharger au sein du dossier (correspondant à un filtre) grâce au menu déroulant qui apparaît puis cliquez sur **Continue**.

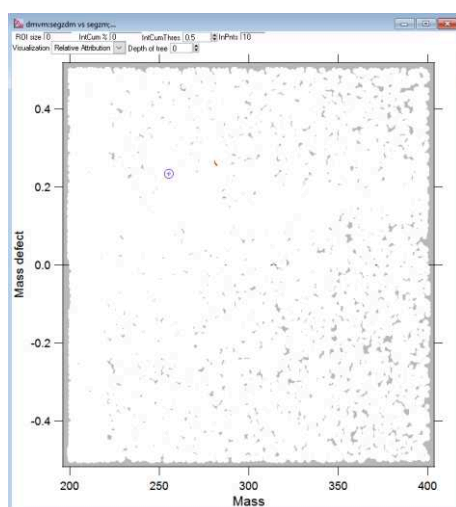


Activez le jeu de données en le sélectionnant dans la fenêtre **advancedmanager** puis en cliquant sur **Activate**.

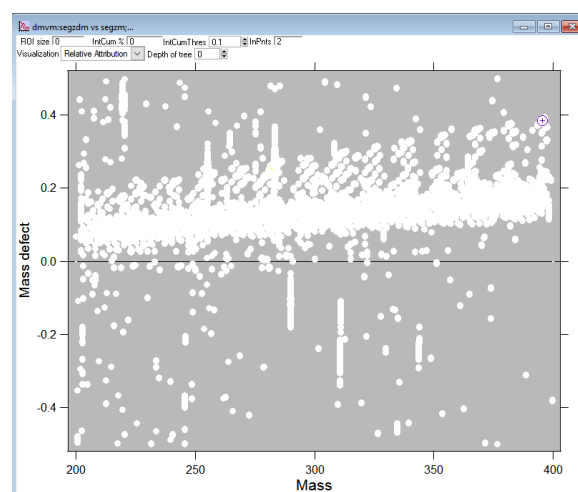


II. Réduction du bruit/nombre de points

A ce stade, les données contiennent du bruit. Pour s'en affranchir, plusieurs étapes sont nécessaires. La méthode varie légèrement en fonction de la façon dont les données ont été acquises sous Xcalibur. Le nombre de microscans choisi lors de l'acquisition des données permet de contrôler le nombre de transitoires moyennés avant de faire la transformée de Fourier pour obtenir un spectre. Avec un choix de 1 microscan, la transformée de Fourier est faite pour chaque transitoire, on obtient donc beaucoup de spectres (~ 1 par seconde), qui seront ensuite eux-mêmes moyennés (sur 10/15 min d'acquisition) pour donner le spectre final à analyser. Cette méthode a l'avantage de suivre en direct l'évolution du spectre et de contrôler sa stabilité (bulles d'air, décharges dans la source, etc...). On pourra ainsi retirer les spectres enregistrés lors d'une instabilité avant de faire la moyenne. En revanche, cette méthode produit un niveau de bruit dans le spectre final relativement important, qui requiert une étape supplémentaire lors du traitement des données avec Attributor. Si l'on choisit un nombre élevé de microscans, on obtient peu de spectres à moyenner (4 spectres pour 15 min d'acquisition avec 128 microscans par spectre), mais le spectre final possède un niveau de bruit beaucoup plus faible qu'avec 1 microscan par spectre. Cette méthode est donc à privilégier si l'on a déterminé que le spectre était stable. En effet, puisqu'il s'écoule plusieurs minutes entre le calcul de deux spectres, il n'est pas possible de vérifier en temps réel si une instabilité apparaît.



Données acquises avec 1 microscan par spectre pendant 15 min



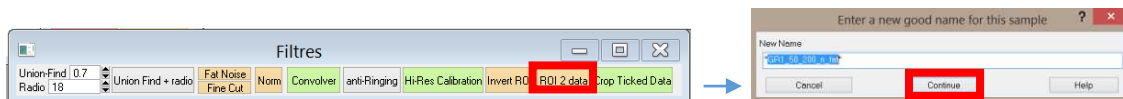
Données acquises avec 128 microscans par spectres pendant 15 min

Méthode A (1 microscan par spectre) :

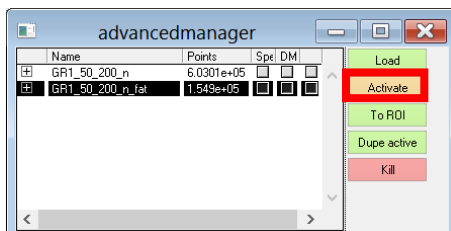
Une fois le jeu de données brutes activé, cliquer sur **Fat Noise** dans la fenêtre **Filtres**. Cela supprime les points les moins intenses jusqu'à avoir une distribution d'intensités convexe. Le sous ensemble de points est stocké dans une zone appelée ROI (pour Region Of Interest).



Pour travailler sur ce sous ensemble, il faut le sauver en tant que nouveau jeu de données. Pour cela il faut cliquer sur **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filtres**, et donner un nom à ce nouveau jeu de données, qui apparait alors dans la fenêtre **advancedmanager**.



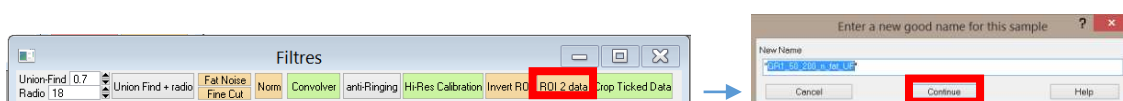
Pour rendre ces données actives, on clique sur **Activate** comme précédemment.



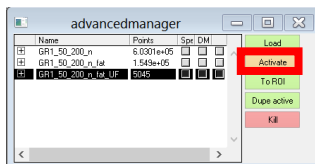
Cliquer ensuite sur **Union Find + Radio** dans la fenêtre **Filtres**. Les valeurs des cases **Union-Find** et **Radio** sont des paramètres utilisés dans l'algorithme qui sont optimisés empiriquement pour améliorer le résultat (valeurs utilisées par Roland Thissen : Union-Find=0.7 et Radio=18 / valeurs utilisées par François-Régis Orthous-Daunay : Union-Find=0.8 et Radio=800)⁵. Cela supprime le bruit dû aux ondes radio et ne conserve que le centroïde de chaque gaussienne, diminuant grandement le nombre de points. Le sous ensemble de points obtenu est stocké dans la ROI.



Une fois encore, on clique sur **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filtres**, et on nomme le jeu de données, qui apparait dans la fenêtre **advancedmanager** et qu'on active grâce au bouton **Activate**.



⁵ Les valeurs soulignées sont celles ayant donné les meilleurs résultats pour les résidus



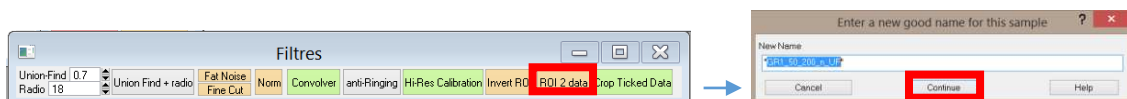
Méthode A' (1 microscan par spectre) :

Une méthode alternative à la méthode A consiste à d'abord isoler les centroïdes de chaque gaussienne et retirer le bruit dû aux ondes radio avant de retirer le bruit de l'instrument. Le résultat obtenu est proche de celui de la méthode A, les deux méthodes sont donc présentées ici.

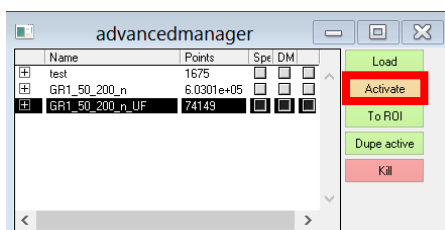
Une fois le jeu de données brutes activé, cliquer sur **Union Find + Radio** dans la fenêtre **Filtres**. Les valeurs des cases **Union-Find** et **Radio** sont des paramètres utilisés dans l'algorithme qui sont optimisés empiriquement pour améliorer le résultat (valeurs Roland : Union-Find=0.7 et Radio=18 / valeurs FROD : Union-Find=0.8 et Radio=800)⁶. Cela supprime le bruit dû aux ondes radio et ne conserve que le centroïde de chaque gaussienne, diminuant grandement le nombre de points. Le sous ensemble de points est stocké dans une zone appelée ROI (pour Region Of Interest).



Pour travailler sur ce sous ensemble, il faut le sauvegarder en tant que nouveau jeu de données. Pour cela il faut cliquer sur **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filtres**, et donner un nom à ce nouveau jeu de données, qui apparaît alors dans la fenêtre **advancedmanager**.

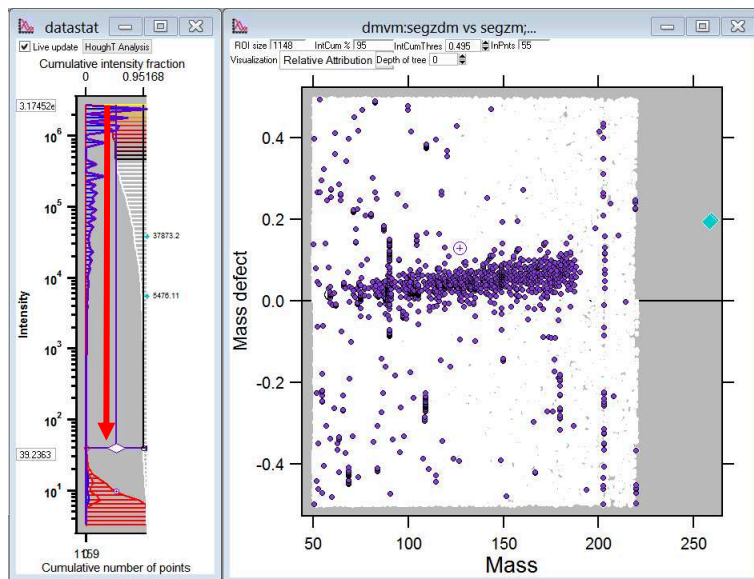


Pour rendre ces données actives, on clique sur **Activate** comme précédemment.

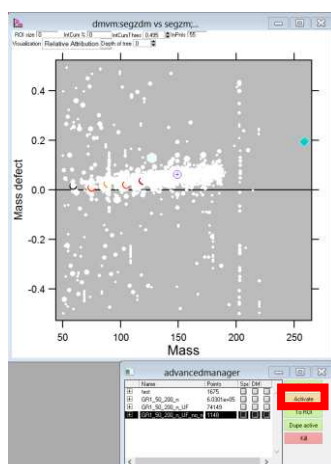
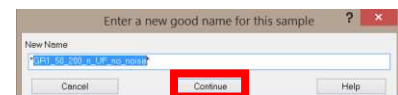


Il faut maintenant se débarrasser du bruit restant. Pour cela, dans la fenêtre **datastat**, on fait un glisser-déposer en partant du haut du graphe et en descendant jusqu'à voir apparaître des points représentant manifestement du bruit dans la fenêtre **dmvm**.

⁶ Les valeurs soulignées sont celles ayant donné les meilleurs résultats pour les résidus



La zone sélectionnée est alors stockée dans la ROI. Une fois encore, on clique sur ROI 2 data dans la fenêtre **Filtres**, et on nomme le jeu de données, qui apparaît dans la fenêtre **advancedmanager** et qu'on active grâce au bouton **Activate**.



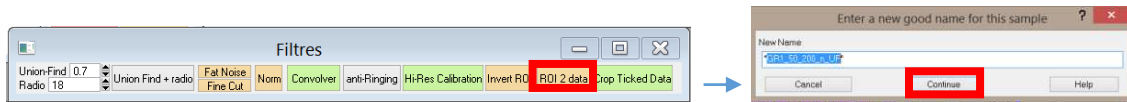
Méthode B (128 microscans par spectre) :

Comme expliqué au début de cette section, les données contiennent beaucoup moins de bruit lorsqu'un grand nombre de microscans est utilisé pour calculer chaque spectre. Il y a donc seulement à utiliser la fonction **Union Find + Radio** dans la fenêtre **Filtres** pour supprimer le bruit dû aux ondes radio et ne conserver que le centroïde de chaque gaussienne.

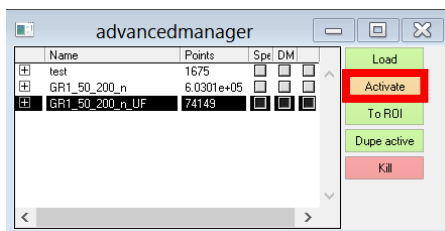
Le sous ensemble de points est stocké dans une zone appelée ROI (pour Region Of Interest).



Pour travailler sur ce sous ensemble, il faut le sauver en tant que nouveau jeu de données. Pour cela il faut cliquer sur **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filtres**, et donner un nom à ce nouveau jeu de données, qui apparait alors dans la fenêtre **advancedmanager**.

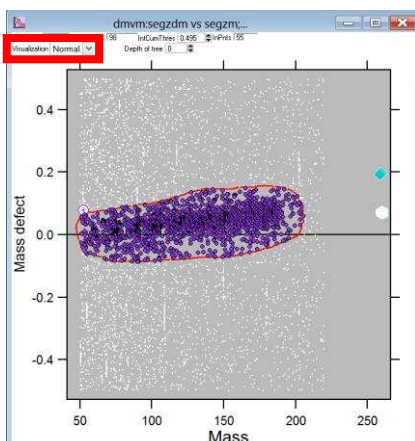


Pour rendre ces données actives, on clique sur **Activate** comme précédemment.



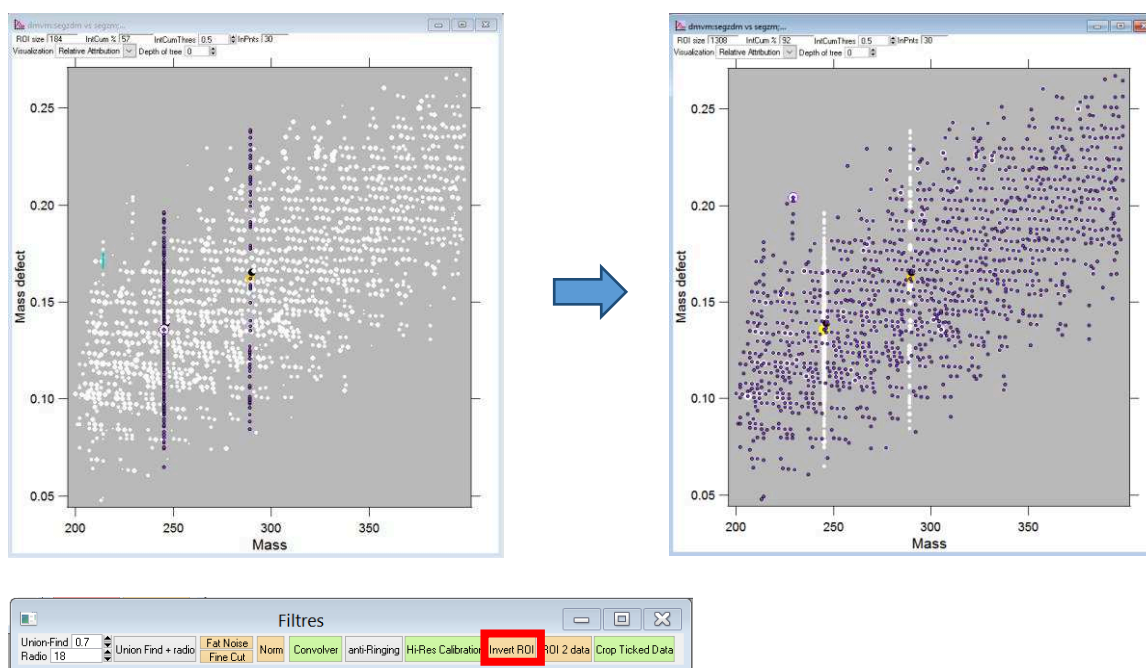
Une fois la méthode A, A' ou B appliquée, en fonction du jeu de données, on peut soit travailler directement avec les données obtenues, soit raffiner encore en ne conservant que les points situés dans une zone de son choix.

Pour cela, cliquer sur le menu déroulant **visualization** dans la fenêtre **dmvm** et sélectionner **normal**. Cela permet de dessiner dans le diagramme **mdvm** le contour dans lequel on souhaite conserver les points. Ces points sont stockés dans la ROI.



Pour travailler sur ces données, il faut toujours les transformer en données activables grâce à **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filtres**, puis les activer grâce au bouton **activer** de la fenêtre **advancedmanager**.

La dernière étape avant de soustraire le blanc consiste à supprimer l'effet de ringing visible autour des points du spectre les plus intenses (en sinus cardinal). Pour ce faire, appuyer sur ctrl+J pour amener au premier plan la fenêtre de commande, et entrer `radio2roi(2)`. Cela devrait placer dans la ROI les points dus aux artefacts de ringing. Si trop de points sont ainsi sélectionnés, essayer d'augmenter le paramètre (`radio2roi(3)` par exemple). A l'inverse, si certaines zones de ringing ne sont pas sélectionnées, essayer de diminuer le paramètre (`radio2roi(1)` par exemple). Si malgré tout certaines zones ne peuvent pas être correctement sélectionnées de cette manière, il est possible d'ajouter chaque point manquant individuellement à la ROI de la manière suivante : sélectionner le mode **Relative Attribution** dans la fenêtre **dmvm**, puis faire un clic gauche sur le point à ajouter. Enfin faire un clic droit et sélectionner **Add current m/z to ROI** dans le menu contextuel qui apparaît. Une fois tous les points correspondant aux artefacts de ringing sont sélectionnés, cliquer sur **Invert ROI** dans la fenêtre **Filtres**. Ajouter alors à la ROI manuellement le point le plus intense (qui est la cause du ringing), et cliquer sur **ROI 2 data** pour créer un nouveau jeu de données.

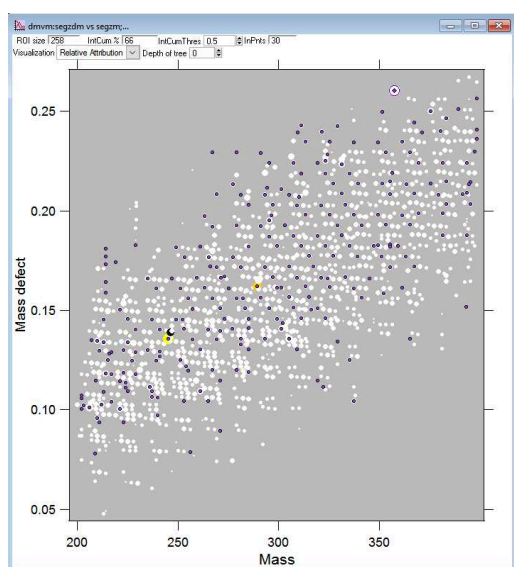


III. Soustraction du blanc

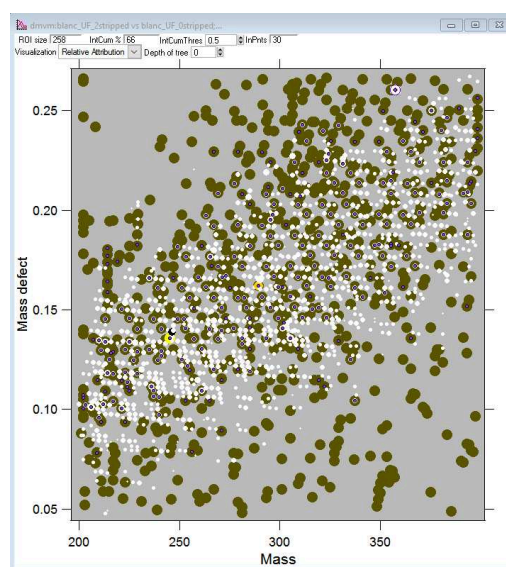
L'étape suivante consiste à soustraire les masses présentes dans le blanc correspondant à l'échantillon analysé. Pour ce faire, charger les données du blanc et appliquer la méthode A, A' ou B adaptée sur ces dernières. Il n'est en revanche pas nécessaire de détourner de zone d'intérêt dans le blanc.

Activer le jeu de données de l'échantillon en le sélectionnant dans la fenêtre **advancemanager** puis en cliquant sur **Activate**, puis dans la fenêtre de commande (Ctrl+J pour l'amener au premier plan), taper `subtractblank(nom_du_blanc_traité_0stripped, X)`, où `nom_du_blanc_traité_0stripped` est le nom du jeu de données correspondant au blanc traité dans la fenêtre **advancemanager** suivi de `_0stripped`, et `X` est l'erreur $\times 10^{-6}$ tolérée en m/z pour considérer deux pics comme identiques. Des résultats satisfaisants sont obtenus pour des valeurs de `X` entre 500 et 1000.

Les pics de l'échantillon ayant été trouvés dans le blanc sont alors placés dans la ROI. Il ne reste plus qu'à cliquer sur **Invert ROI** puis **ROI 2 data** dans la fenêtre **Filters** pour sauvegarder les données sans le blanc.



La ROI contient ici les points du jeu de données ayant été trouvés dans le blanc

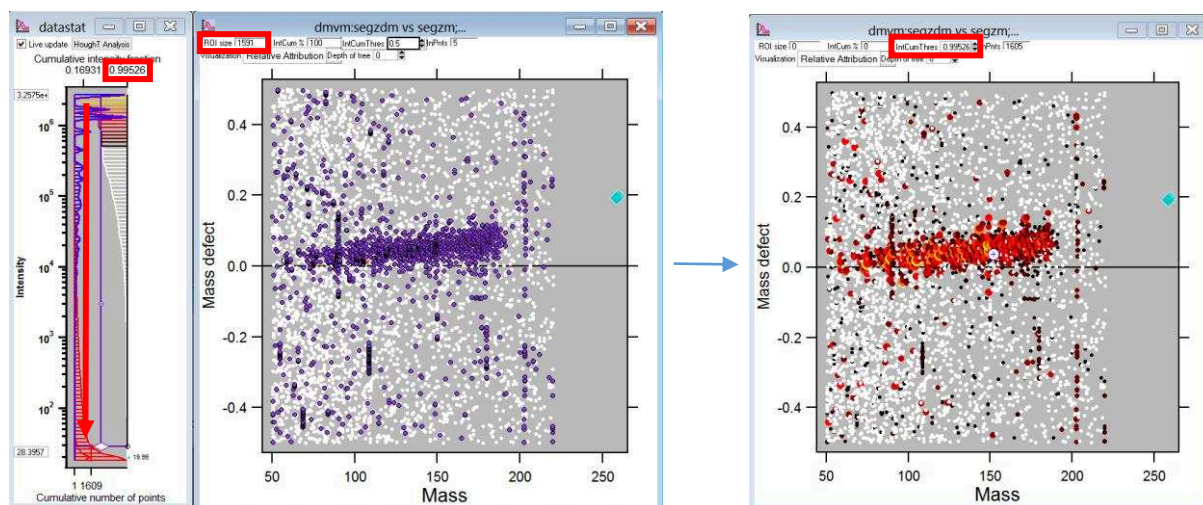


Le blanc a été ici superposé en vert pour mettre en évidence les points en commun

IV. Calibration des données

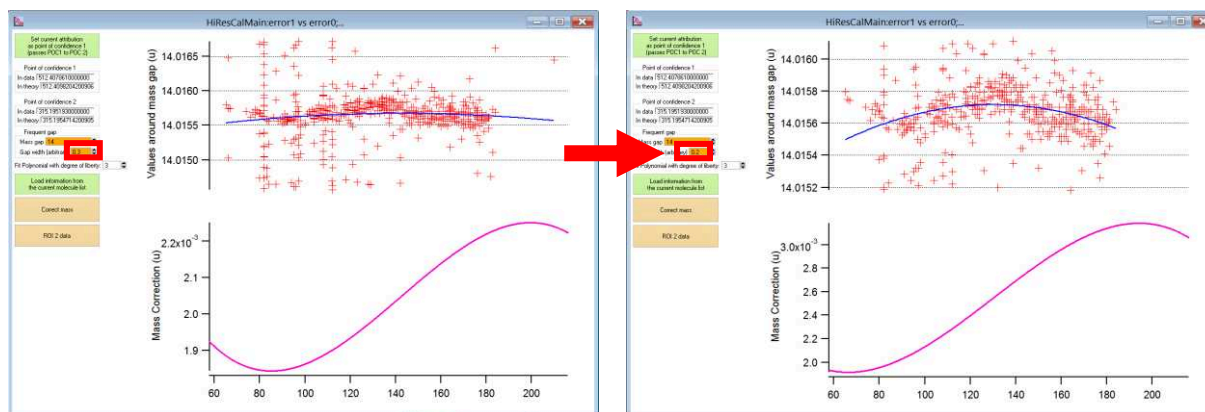
Maintenant que les données pertinentes ont été isolées, il faut vérifier/ajuster la calibration des données. Si le jeu de données contient plus de ~ 3000 points, faites un glisser-déposer de haut en bas dans la fenêtre **datastat** en partant du haut du graphe jusqu'à obtenir un nombre de points dans la ROI de l'ordre de ~ 2000 (visible dans la case **ROI size** de la fenêtre **dmvm**). Recopiez alors la valeur de **Cumulative intensity fraction** (0.99...) de la fenêtre **datastat** dans la case **IntCumThres** de la fenêtre **mdvm**. Ce nombre correspond à la fraction de l'intensité cumulée des points considérés pour le calcul de la matrice des pentes. Si N points sont pris en compte, c'est une matrice $N \times N$ contenant les pentes et la différence de masse entre chaque paire de points. Une fois la matrice calculée, les points considérés sont colorés en fonction de leur intensité, les points non

considérés apparaissent en blanc. Si le jeu de données contient moins de ~3000 points (4000 si vous êtes prêt à attendre 15 min), on peut utiliser tous les points et entrer la valeur 1 dans la case `IntCumThres`.



Cliquer maintenant sur **Hi-Res Calibration** dans la fenêtre **Filtres**. La fenêtre **HiResCalMain** s'ouvre. Pour calibrer nos données, on va regarder la distribution des différences de masse autour d'une valeur que l'on s'attend à retrouver souvent dans les données. 2, 12 et 14 sont souvent des bons candidats puisqu'ils correspondent à une différence de H_2 , C et CH_2 respectivement entre deux molécules. Appelons Σ le motif choisi. La différence de masse Δ entre les molécules X et $X+\Sigma$ doit être la même quelle que soit la masse de X et égale à m_Σ . Si Σ est bien choisi, on doit observer beaucoup de paires de points qui présentent un $\Delta=m_\Sigma$. On observe dans les fait beaucoup de paires de points qui ont un Δ proche de m_Σ et qui dépend de la masse des couples de points, révélant un biais sur la linéarité la mesure. Pour corriger ce biais, on a besoin de deux points de confiance, c'est-à-dire deux points auxquels on peut attribuer une formule stœchiométrique de manière univoque (pour calculer 2 constantes d'intégration).

La masse (arrondie à l'entier) du motif Σ choisi (souvent 2, 12 ou 14) doit être rentrée dans la case **Mass gap**. On ajuste la valeur de **Gap width** de manière à ce que les points représentés sur le graphe du haut semblent tous appartenir à des couples de points ayant effectivement un $\Delta=m_\Sigma$.



Sélectionner un point de confiance dans la fenêtre **mdvm** (zoomer si nécessaire avec la molette). On choisit en général un point intense, avec des isotopes ^{13}C identifiables, et une identification univoque (la deuxième proposition de l'attributeur a une erreur bien supérieure à la première). Sélectionner **Classical Orga** ou un autre jeu de facteurs adapté à vos données dans le menu déroulant de la fenêtre **Attributeur**. Ces facteurs sont les briques élémentaires qu'attributor va utiliser pour approcher au mieux la masse du point sélectionné. On peut contraindre les nombre minimum ou maximum de chaque facteur qu'attributor est autorisé à utiliser. Pour supprimer un facteur, cliquez sur **Remove**. Pour vider la liste des facteurs, cliquez sur **Empty**. Pour ajouter un nouveau facteur, appuyez sur **Reset** dans la fenêtre **mendeleiev**, puis construisez le facteur à l'aide des éléments du tableau. Appuyez sur **Add as factor** pour l'ajouter à la liste. Si les données ont été acquises en mode négatif, la liste doit contenir le facteur CH_3 contraint entre 1 et 1, et le paramètre **ion charge** doit être -1 dans la fenêtre **mendeleiev**. Si les données ont été acquises en mode positif, la liste doit contenir le facteur CH_5 contraint entre 1 et 1, et le paramètre **ion charge** doit être 1 dans la fenêtre **mendeleiev**. Attention, rajouter un facteur dans la liste remet à leur valeur d'origine les contraintes sur les facteurs. Dans le cadre d'analyses de résidus de glaces contenant H_2O , CH_3OH et NH_3 , les facteurs utilisés sont les suivants :

Remove	Empty	Classical Orga	Auto Max
Factors		Manual Constrains	
H_2C_1	0	100	
H_1N_1	0	100	
O_1	0	100	
H_5C_1	1	1	
N_2	0	10	
C_1	0	1000	

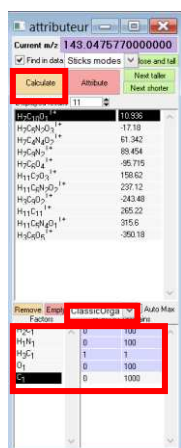
Mode positif

Remove	Empty	Classical Orga	Auto Max
Factors		Manual Constrains	
H_2C_1	0	100	
H_1N_1	0	100	
H_3C_1	1	1	
O_1	0	100	
C_1	0	1000	

Mode négatif

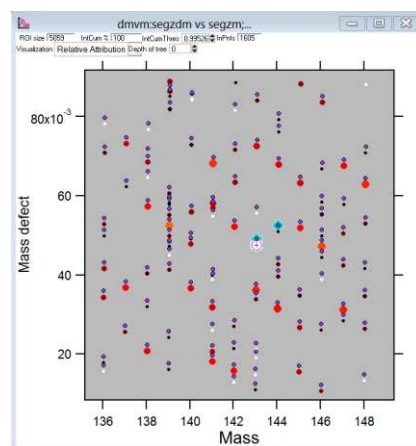
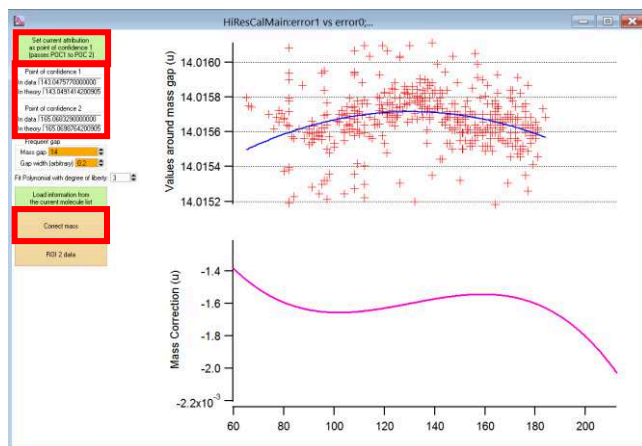
Le facteur N₂ ajouté en mode positif s'avère nécessaire pour attribuer des molécules présentes qui sont riches en azote et très insaturées. En effet, sans ce facteur, le seul moyen d'ajouter une insaturation est le facteur C et le seul moyen d'ajouter un azote est le facteur NH. Il n'est pas possible avec ces seuls facteurs d'ajouter de l'insaturation sans rajouter de Carbone, ce que permet le facteur N₂. L'ajout de ce facteur a également été testé en mode négatif, mais cela n'induit la détection d'aucune molécule supplémentaire. Ces molécules riches en azote et très insaturées ne sont donc pas présentes en mode négatif.

Une fois la liste des facteurs choisie, cliquer sur **Calculate** dans la fenêtre **Attributeur**.



Il apparaît alors les différentes propositions d'attributions rangées par erreur (en ppm) croissante. En cliquant sur une formule le point correspondant apparaît dans les fenêtres **mdvm** et **agregateur** avec ses isotopes qui peuvent aider à identifier la bonne formule stœchiométrique. Une fois la bonne formule déterminée, cliquer sur **Hi-Res calibration** dans la fenêtre **Filtres** puis sur **Set current attribution as point of confidence 1** dans la fenêtre **HiResCalMain**. Répétez ce protocole avec un deuxième point de confiance.

Une fois les deux points de confiance ajoutés dans la fenêtre **HiResCalMain**, cliquez sur **Correct mass**. Cela applique une correction à tous les points, et stocke les points corrigés dans la ROI. On les sauve grâce au bouton **ROI to data** de la fenêtre **Filtres**.

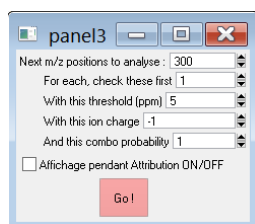


Pour vérifier que la calibration est satisfaisante, recommencez avec les nouvelles données et vérifiez que l'ordre de grandeur de la nouvelle correction proposée (courbe rose du graphe du bas dans la fenêtre **HiResCalMain**) ne dépasse pas 10⁻⁶. Un autre indicateur que la calibration est réussie consistera à observer que les attributions ont une erreur <2ppm.

V. Attributions

Nous avons vu dans la partie *calibration des données* comment attribuer une formule brute à un point du diagramme mdvm. Nous allons maintenant voir comment faire une attribution sur un grand nombre de points une fois les données bien calibrées.

Sélectionner le point le plus intense dans la fenêtre *agregateur* en cliquant sur le pic le plus haut. Cliquer sur *Attribute* dans la fenêtre *attributeur*. La boîte de dialogue *panel3* apparaît.



- La case *Next m/z positions to analyse* indique le nombre total de points qui vont être scannés par attributeur. Les points sont scannés par ordre d'intensité décroissante en partant du premier point sélectionné (donc le point le plus intense ici).
- La case *For each, check these first* indique le nombre de solutions les plus proches qui sont calculées avant de faire une attribution (utile uniquement si l'on tient compte des abondances isotopiques. Sinon, choisir 1).
- La case *With this threshold (ppm)* indique l'erreur maximale en ppm autorisée pour faire une attribution. Si l'erreur est supérieure, aucune attribution n'est effectuée pour ce point. Si les données sont bien calibrées, les attributions devraient être précises à ~2 ppm près. Dans l'exemple la limite est fixée à 5 ppm.
- La case *With this ion charge* indique le nombre de charges des ions considérés. En général, +1 si on est en mode positif, -1 si on est en mode négatif. Peut être supérieur si on a des raisons de penser que l'on a affaire à des ions chargés plusieurs fois.
- La case *And this combo probability* indique jusqu'à quelle fraction de l'intensité du pic principal les isotopes sont considérés pour l'attribution. Par exemple, 0.01 signifie que l'on considère tous les isotopes qui sont attendus avec une intensité supérieure à 1/100^{ème} du pic principal. Choisir 1 si l'on ne veut pas tenir compte de l'isotopie. Attention, la valeur donnée à ce paramètre est aussi utilisée lorsqu'on utilise la fonction *calculate* au lieu de *Attribute*.
- La case *Affichage pendant Attribution ON/OFF* permet d'afficher ou non les attributions sur le diagramme mdvm en temps réel. Attention, cela ralentit beaucoup les attributions.

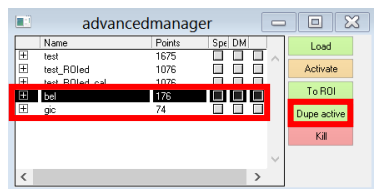
Une fois tous les paramètres réglés, appuyez sur **GO !** pour lancer l'attribution.

Une fois l'attribution terminée, la fenêtre **AttributionComparaison** s'ouvre. Cette fenêtre résume toutes les attributions effectuées, rangées par masse croissante. On peut y lire pour chaque attribution : le nombre de C, N, O ou H, l'erreur en ppm entre l'attribution et le point expérimental. On peut trier les données selon différents critères (ppm, nombre de C, N, O ou H, masse...) grâce au menu déroulant **Tri en fonction de**, de sorte qu'en pressant les boutons **Prec** et **Suiv**, on navigue dans les données selon cet ordre. Lorsqu'on sélectionne une attribution dans le graphique, le point expérimental correspondant apparaît dans le diagramme **mdvm**. Lorsqu'une attribution paraît incohérente (par exemple contient beaucoup plus d'azote que toutes les autres attributions alentours alors qu'on est en mode négatif), on peut la supprimer en la sélectionnant puis en appuyant sur **Supprime Molécule**. De manière alternative, (utile pour supprimer un grand nombre d'attributions) **Ctrl+clic** supprime directement une attribution.

Si la calibration est bonne, les erreurs en ppm entre les attributions et les points expérimentaux doivent être en moyenne autour de 0 et ne doivent pas dépendre de la masse. Si on observe une tendance dans les erreurs en fonction de la masse (cf graphe ci-dessous), c'est qu'il reste un biais sur la mesure, et que l'on peut améliorer la calibration.



Une fois que l'on est confiant de toutes les attributions restant dans la fenêtre **AttributionComparaison**, l'ensemble des points correspondant a automatiquement été stocké dans le nouveau jeu de données appelé **be1** dans la fenêtre **advancedmanager**, tandis que les points n'ayant pas reçu d'attribution lors de l'attribution automatique sont stockés dans le jeu de données **gic** (les points supprimés manuellement dans la fenêtre **AttributionComparaison** ne sont pour l'instant pas ajoutés à **gic**).



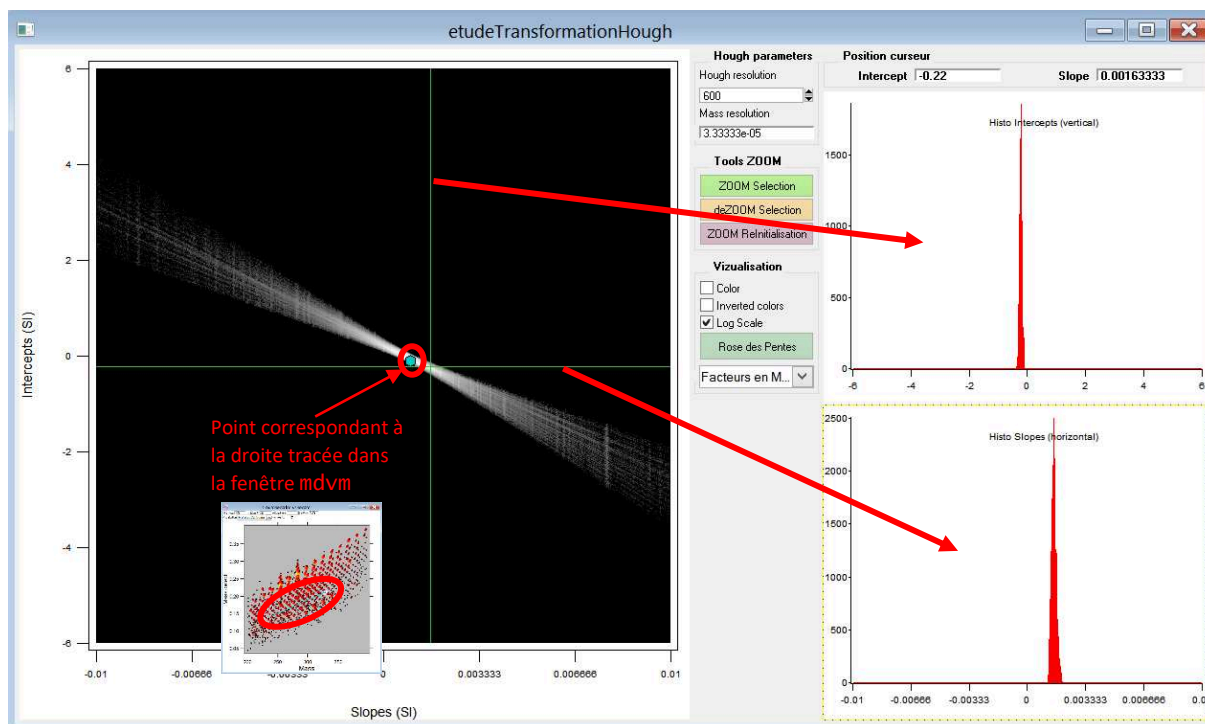
Activez le jeu de données **be1** en appuyant sur le bouton **Activate**. Il est conseillé de dupliquer ce jeu de données en appuyant sur le bouton **Dupe active** et en lui donnant un nouveau nom, car le jeu de données **be1** sera écrasé lors d'une nouvelle demande d'attribution avec le bouton **Attribute** de la fenêtre **attributeur**. Il reste à sauvegarder les attributions dans un fichier texte pour les utiliser ultérieurement. Pour cela, appelez la fenêtre de commande avec Ctrl+J et entrez `Save/G/W/P=home element_C, element_N, element_H, element_O, intensitepic as "nom_du_fichier.txt"`

Cela enregistre dans l'ordre les colonnes correspondant respectivement au nombre de C, de N, de H, de O, et l'intensité du pic pour chaque attribution sous le nom de fichier choisi.

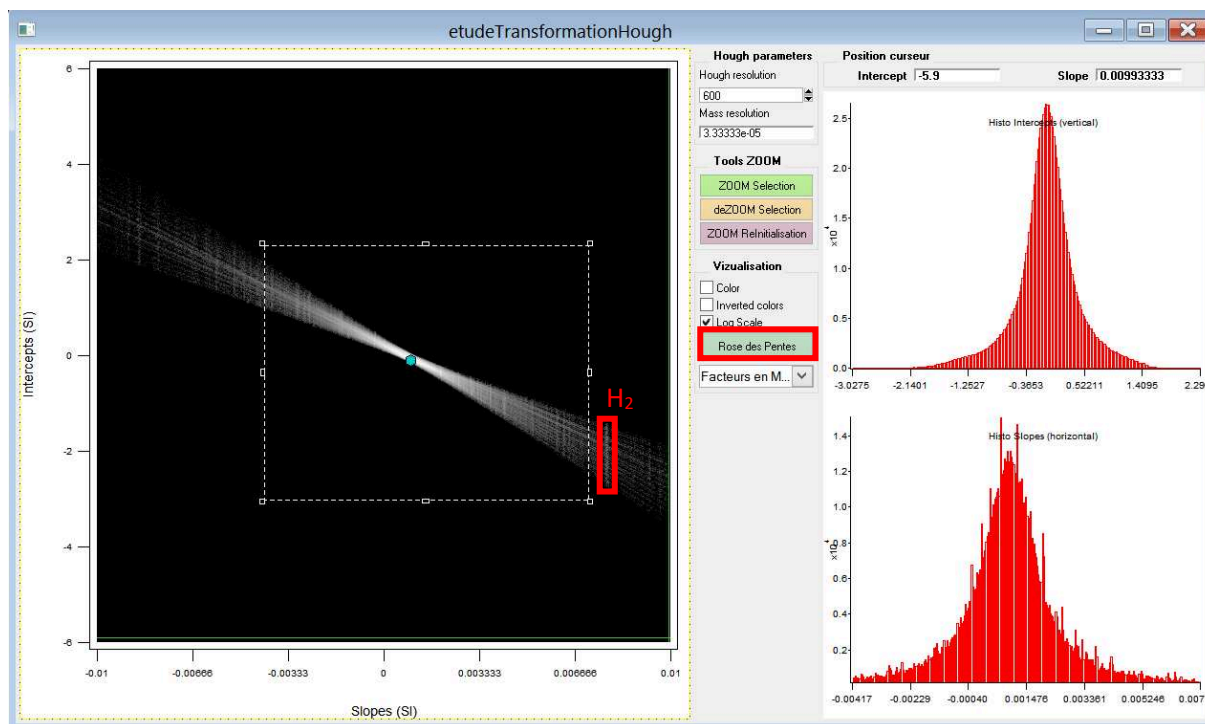
VI. Autres outils disponibles :

A. Diagramme de Hough et rose des pentes

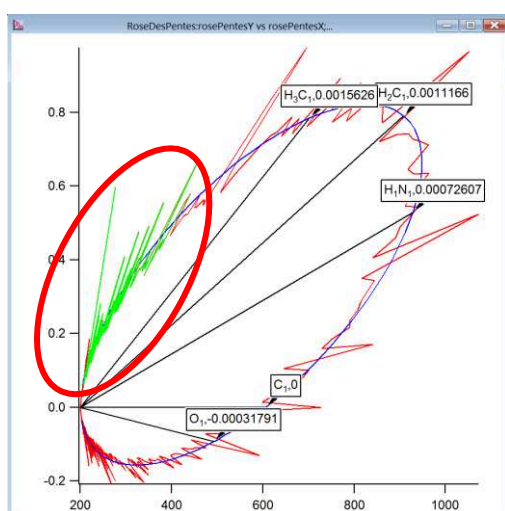
Après avoir choisi le paramètre **IntCum Thres** adéquat dans la fenêtre **dmvm** (cf partie *Calibration des données*), on accède au diagramme de Hough en cliquant sur **HoughT Analysis** dans la fenêtre **datastat**. Ce diagramme représente les pentes en fonction des ordonnées à l'origine de toutes les droites qui relient deux points du diagramme **mdvm**. En promenant la souris sur le diagramme de Hough, les deux graphiques sur la partie de droite représentent l'histogramme des ordonnées à l'origine pour la pente correspondant à la position du curseur (**Histo Intercepts (vertical)**), et l'histogramme des pentes pour l'ordonnée à l'origine correspondant à la position du curseur (**Histo Slopes (horizontal)**). La droite correspondant à la position du curseur apparaît également sur le diagramme **mdvm**. A l'inverse, en cliquant deux fois sur le diagramme **mdvm**, on crée une droite dont le point correspondant apparaît sur le diagramme de Hough.



En délimitant une zone à la souris dans le diagramme de Hough, les deux graphiques se transforment en la somme des histogrammes dans la zone sélectionnée (cf figure ci-dessous). De plus, on peut zoomer sur la zone sélectionnée à l'aide du bouton **ZOOM selection** (ne pas faire clique droit ZOOM). Les lignes verticales qui ressortent dans le diagramme de Hough témoignent d'une grande concentration de droite avec une certaine pente, correspondant à un motif chimique précis. Sur la figure ci-dessous, les points du diagramme de Hough correspondant à l'ajout du motif H_2 sont encadrés en rouge par exemple.



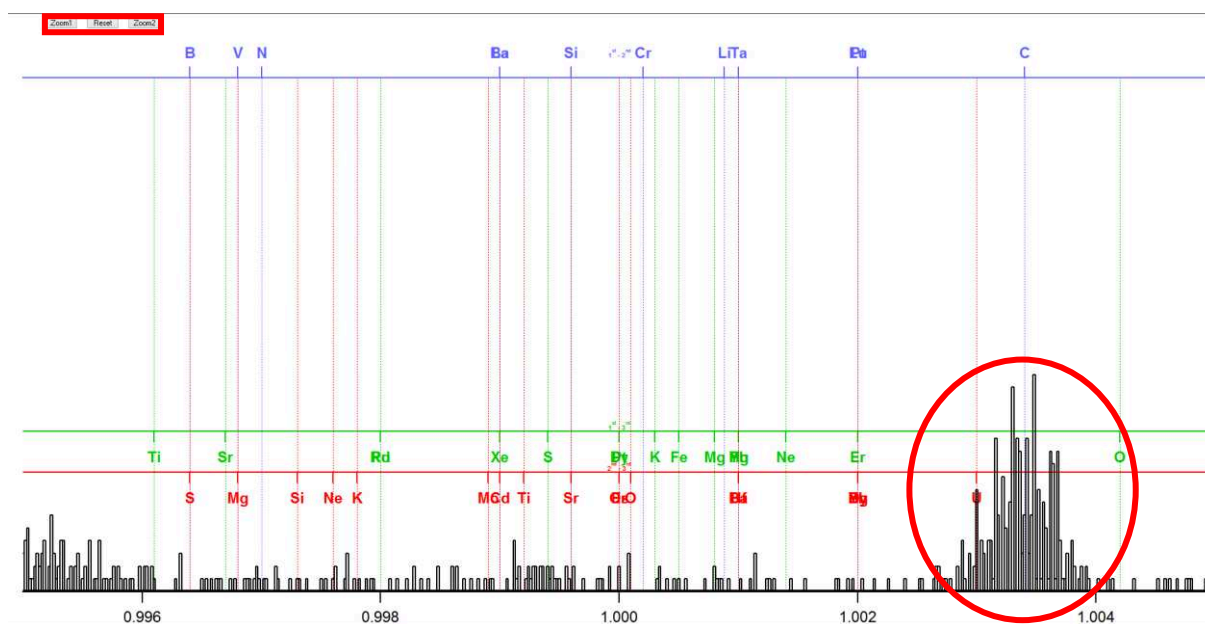
On peut retrouver cette information grâce à la rose des pentes, à laquelle on accède grâce au bouton **Rose des Pentes** dans le diagramme de Hough. Ce diagramme représente l'abondance des différentes pentes. Les pentes qui apparaissent le plus souvent ressortent sous la forme de pics ayant la pente en question, et représentent ici encore l'ajout d'un certain motif chimique. Lorsqu'on sélectionne une zone dans le diagramme de Hough, une deuxième rose des pentes calculée uniquement à partir des données dans cette zone se superpose en vert à la première.



B. Isotopefinder

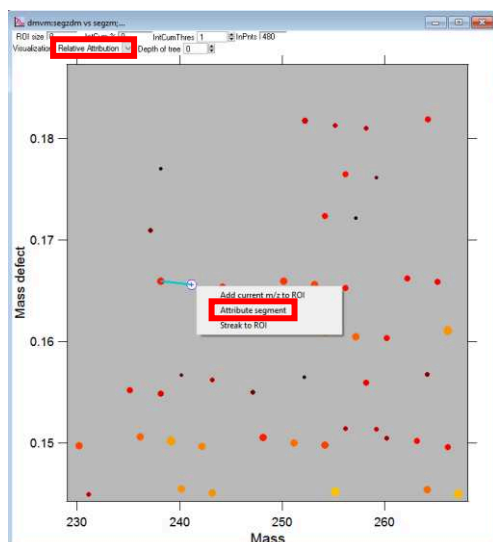
Dans cette fenêtre sont représentées les différences de masses entre les points expérimentaux deux à deux (calculées lors du choix du paramètre **IntCum Thres** dans la fenêtre **mdvm**), zoomé sur les différences de masse proches de 1 et de 2. Si l'on a deux molécules identiques sauf un atome qui est

remplacé par un isotope différent du même atome, la différence de masse entre ces deux molécules vaut la différence de masse entre les deux isotopes de cet atome. Les verticales bleues représentent les différences de masse entre le 1^{er} et le 2^{ème} isotope le plus abondant de l'atome indiqué. Les verticales vertes représentent les différences de masse entre le 1^{er} et le 3^{ème} isotope le plus abondant. Les verticales rouges représentent les différences de masse entre le 2^{ème} et le 3^{ème} isotope le plus abondant. On accède aux différences de masse autour de 1 et 2 en cliquant respectivement sur **Zoom1** et **Zoom2**. Dans l'exemple ci-dessous, on voit clairement une accumulation de différences de masse autour de la valeur correspondant à $m(^{13}\text{C}) - m(^{12}\text{C})$, indiquant la présence de molécules contenant un ^{13}C .

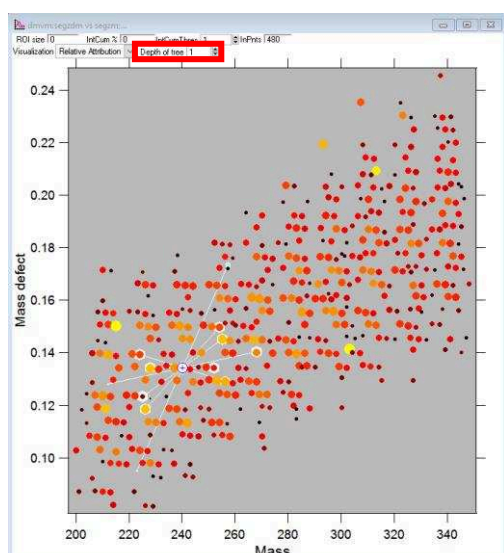


C. Attribute segment, Depth of tree et streak to ROI

Dans la fenêtre **dmvm**, en mode **Relative Attribution**, il est possible de calculer la différence en termes d'atomes entre deux pics. Cela peut éventuellement permettre de mettre en évidence l'ajout ou le retrait d'un certain groupement chimique entre deux pics. Pour cela, cliquez successivement sur les deux pics à comparer, de manière à faire apparaître une ligne entre ces deux pics. Puis faites un clic droit et sélectionnez **Attribute segment** dans le menu contextuel qui apparaît. La différence entre ces deux pics en termes d'atomes apparaît dans la fenêtre **mendelev**. Un indice négatif sur un atome signifie une perte de cet atome entre le premier et le deuxième pic sélectionnés.



D'une manière un peu similaire, le paramètre *n* de la case *Depth of tree* permet de visionner les différents pics atteignables à partir du point sélectionné en ajoutant ou retirant *n* facteurs parmi ceux choisis dans la fenêtre *attributeur*, pouvant permettre de discuter de la pertinence des facteurs choisis.



Enfin, il est possible de regarder si un facteur peut être ajouté/retiré plusieurs fois à partir d'un pic donné pour étudier la série ainsi formée. Pour cela, sélectionner successivement deux points séparés de ce facteur dans la fenêtre *dmvm* de manière à former une ligne entre ces deux pics. Puis faire un

clic droit et sélectionner **streak to ROI** dans le menu contextuel qui apparait. Tous les pics pouvant être atteints par ajout ou retrait successif de ce facteur sont ajoutés à la ROI. Cela ne fonctionne que si le facteur est bien dans la liste des facteurs de la fenêtre **attributeur**.

Bibliographie

- A'Hearn, M. F., Belton, M. J. S., Delamere, W. a, Kissel, J., Klaasen, K. P., McFadden, L. a, ... White, R. L. (2005). Deep Impact: excavating comet Tempel 1. *Science (New York, N.Y.)*, 310(5746), 258–264. <http://doi.org/10.1126/science.1118923>
- Allamandola, L. J., Sandford, S. A., & Valero, G. J. (1988). Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus*, 76(2), 225–252. [http://doi.org/10.1016/0019-1035\(88\)90070-X](http://doi.org/10.1016/0019-1035(88)90070-X)
- Allègre, C. J., Manhès, G., & Göpel, C. (1995). The age of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8), 1445–1456. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00054-4](http://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00054-4)
- ALMA Partnership, Brogan, C. L., Perez, L. M., Hunter, T. R., Dent, W. R. F., Hales, a. S., ... Tatematsu, K. (2015). First Results from High Angular Resolution ALMA Observations Toward the HL Tau Region. *Eprint arXiv:1503.02649*, 11. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/1503.02649>
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-nun, A., Berthelier, J., Bieler, A., Bochsler, P., ... Wurz, P. (2016). Prebiotic chemicals — amino acid and phosphorus — in the coma of comet 67P / Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, (May), 1–6.
- Andrade, D. P. P., de Barros, A. L. F., Ding, J., Rothard, H., Boduch, P., & da Silveira, E. F. (2014). Acetone degradation by cosmic rays in the solar neighbourhood and in the Galactic Centre. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 444(4), 3792–3801. <http://doi.org/10.1093/mnras/stu1519>
- Baratta, G. A., Chaput, D., Cottin, H., Fernandez Cascales, L., Palumbo, M. E., & Strazzulla, G. (2015). Organic samples produced by ion bombardment of ices for the EXPOSE-R2 mission on the International Space Station. *Planetary and Space Science*, 118, 211–220. <http://doi.org/10.1016/j.pss.2015.08.011>
- Belloche, a, Menten, K. M., Comito, C., Mueller, H. S. P., Schilke, P., Ott, J., ... Hieret, C. (2008). Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). *AstronomyAstrophysics*, 196(1993), 30. <http://doi.org/10.1051/0004-6361>
- Bennett, C. J., Pirim, C., & Orlando, T. M. (2013). Space-weathering of solar system bodies: A laboratory perspective. *Chemical Reviews*, 113(12), 9086–9150. <http://doi.org/10.1021/cr400153k>
- Bernstein, M. P., Sandford, S. a., Allamandola, L. J., Chang, S., & Scharberg, M. a. (1995). Organic Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal*, 454, 327. <http://doi.org/10.1086/176485>
- Bertaux, J. (2015). Estimate of erosion rate from H2O mass loss measurements from SWAN / SOHO in previous perihelions of comet 67P / Churyumov Gerasimenko and connection with observed rotation rate variations. *Astronomy & Astrophysics*, 1, 1–11. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201525992>
- Bieler, A., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bochsler, P., ... Wurz, P. (2015). Abundant Molecular Oxygen In The Coma Of Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature*, 526, 678–681. <http://doi.org/10.1038/nature15707>
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., & Weaver, H. A. (2004). The composition of cometary volatiles. *Comets II*, 391–424. Retrieved from http://www.lesia.obspm.fr/perso/jacques-crovisier/biblio/preprint/boc04_comets2.pdf

- Bontemps, S., Ward-Thompson, D., & André, P. (1996). Discovery of a jet emanating from the protostar HH 24 MMS. *Astronomy and Astrophysics*, 314, 477–483. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-data_query?bibcode=1996A%26A...314..477B&link_type=ABSTRACT%5Cnpapers2://publication/uuid/367FB1EC-F573-4D91-A39A-4C291E6372B7
- Boogert, a. C. a., & Ehrenfreund, P. (2004). Interstellar Ices. *Astrophysics of Dust*, 309(ASP Conference Series), 1–26. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0311163>
- Borget, F., Danger, G., Duvernay, F., Chomat, M., Vinogradoff, V., Theulé, P., & Chiavassa, T. (2012). Aminoacetonitrile characterization in astrophysical-like conditions. *Astronomy & Astrophysics*, 541, A114. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201218949>
- Bossa, J. B., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., D'Hendecourt, L., & Chiavassa, T. (2009). Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs: a glycine salt precursor in protostellar environments. *Astronomy and Astrophysics*, 506(2), 601–608. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/200912850>
- Bossa, J. B., Theulé, P., Duvernay, F., Borget, F., & Chiavassa, T. (2008). Carbamic acid and carbamate formation in NH₃:CO₂ ices – UV irradiation versus thermal processes. *Astronomy and Astrophysics*, 492(3), 719–724. <http://doi.org/10.1051/0004-6361:200810536>
- Bossa, J. B., Theulé, P., Duvernay, F., & Chiavassa, T. (2009). NH₂CH₂OH thermal formation in interstellar ices contribution to the 5–8 μ m region toward embedded protostars. *The Astrophysical Journal*, 707(2), 1524–1532. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/707/2/1524>
- Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J. P., Greenberg, J. M., McCain, P. J., Mendoza-Gomez, C. X., & Schutte, W. (1992). 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 the Biosphere*, 22(5), 287–307. <http://doi.org/10.1007/BF01810858>
- Briois, C., Thissen, R., Thirkell, L., Aradj, K., Bouabdellah, A., Boukrara, A., ... Makarov, A. (2016). Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype. *Planetary and Space Science*. <http://doi.org/10.1016/j.pss.2016.06.012>
- Britt, D. T., Consolmagno, S. J., & Merline, W. J. (2006). Small Body Density and Porosity: New Data, New Insights. *Lunar and Planetary Science*, 37, 3–4.
- Brucato, J. R., Baratta, G. A., & Strazzulla, G. (2006). An infrared study of pure and ion irradiated frozen formamide. *Astronomy & Astrophysics*, 455(2), 395–399. <http://doi.org/10.1051/0004-6361:20065095>
- Burke, D. J., & Brown, W. a. (2010). Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 12(23), 5947–5969. <http://doi.org/10.1039/b917005g>
- Burton, A. S., Glavin, D. P., Elsila, J. E., Dworkin, J. P., Jenniskens, P., & Yin, Q.-Z. (2014). The amino acid composition of the Sutter's Mill CM2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(11), 2074–2086. <http://doi.org/10.1111/maps.12281>
- Burton, A. S., Stern, J. C., Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2012). Prebiotic chemistry themed issue Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteoritesw. *Chem. Soc. Rev*, 41(41), 5459–5472. <http://doi.org/10.1039/c2cs35109a>
- Butscher, T., Duvernay, F., Theule, P., Danger, G., Carissan, Y., Hagebaum-Reignier, D., & Chiavassa, T.

- (2015). Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from $\text{HCO} \bullet$ and $\bullet \text{CH}_2\text{OH}$ recombination: an experimental study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 453(2), 1587–1596. <http://doi.org/10.1093/mnras/stv1706>
- Callahan, M. P., Martin, M. G., Burton, A. S., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2014). Amino acid analysis in micrograms of meteorite sample by nanoliquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1332, 30–34. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.032>
- Chyba, C., & Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*, 355, 125–132. <http://doi.org/10.1038/355125a0>
- Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Raponi, A., Tosi, F., De Sanctis, M. C., ... Schmitt, B. (2015). Photometric properties of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from VIRTIS-M onboard Rosetta. *Astronomy & Astrophysics*, 583, A31. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201526307>
- Cody, G. D., Ade, H., Alexander, C. M. O., Araki, T., Butterworth, A., Fleckenstein, H., ... Yabuta, H. (2008). Quantitative organic and light-element analysis of comet 81P/Wild 2 particles using C-, N-, and O-mu-XANES. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1–2), 353–365. <http://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb00627.x>
- Cottin, H., Saiagh, K., Guan, Y. Y., Cloix, M., Khalaf, D., Macari, F., ... Brack, A. (2015). The AMINO experiment: a laboratory for astrochemistry and astrobiology on the EXPOSE-R facility of the International Space Station. *International Journal of Astrobiology*, 14(1), 67–77. <http://doi.org/10.1017/S1473550414000500>
- Cronin, J. R., & Moore, C. B. (1971). Amino Acid analyses of the murchison, murray, and allende carbonaceous chondrites. *Science (New York, N.Y.)*, 172, 1327–1329. <http://doi.org/10.1126/science.172.3990.1327>
- Crovisier, J., & Bockelée-Morvan, D. (1999). Remote Observations of the Composition of Cometary Volatiles. *Space Science Reviews*, 90, 19–32. Retrieved from <http://adsabs.harvard.edu/abs/1999SSRv...90...19C>
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Baas, F., & Greenberg, J. M. (1982). Interstellar grain explosions-Molecule cycling between gas and dust. *Astronomy and Astrophysics*, 109(2), L12–L14. Retrieved from <http://adsabs.harvard.edu/full/1982A&A...109L..12D>
- Danger, G., Borget, F., Chomat, M., Duvernay, F., Theulé, P., Guillemin, J. C., ... Chiavassa, T. (2011). Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH_2NH), ammonia (NH_3), and hydrogen cyanide (HCN). *Astronomy & Astrophysics*, 535, A47. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201117602>
- Danger, G., Bossa, J.-B., de Marcellus, P., Borget, F., Duvernay, F., Theulé, P., ... D'Hendecourt, L. (2011). Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile. *Astronomy & Astrophysics*, 525, A30. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201015736>
- Danger, G., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., & Chiavassa, T. (2012). Hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN) Formation in Astrophysical Conditions. Competition With the Aminomethanol, a Glycine Precursor. *The Astrophysical Journal*, 756(1), 11. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/756/1/11>
- Danger, G., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., Guillemin, J. C., & Chiavassa, T. (2013).

- Hydroxyacetonitrile (HOCH₂CN) as a precursor for formylcyanide (CHO₂CN), ketenimine (CH₂CNH), and cyanogen (NCCN) in astrophysical conditions. *Astronomy & Astrophysics*, 549, A93. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201219779>
- Danger, G., Orthous-Daunay, F., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., ... Chiavassa, T. (2013). Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 118, 184–201. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703713002883>
- Danger, G., Rimola, A., Abou Mrad, N., Duvernay, F., Roussin, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. (2014). Formation of hydroxyacetonitrile (HOCH₂CN) and polyoxymethylene (POM)-derivatives in comets from formaldehyde (CH₂O) and hydrogen cyanide (HCN) activated by water. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 16(8), 3360–70. <http://doi.org/10.1039/c3cp54034k>
- de Marcellus, P., Bertrand, M., Nuevo, M., Westall, F., & Le Sergeant d'Hendecourt, L. (2011). Prebiotic Significance of Extraterrestrial Ice Photochemistry: Detection of Hydantoin in Organic Residues. *Astrobiology*, 11(9), 847–854. <http://doi.org/10.1089/ast.2011.0677>
- de Marcellus, P., Meinert, C., Myrgorodska, I., Nahon, L., Buhse, T., d'Hendecourt, L. L. S., & Meierhenrich, U. J. (2015). Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(4), 965–70. <http://doi.org/10.1073/pnas.1418602112>
- de Marcellus, P., Meinert, C., Nuevo, M., Filippi, J.-J., Danger, G., Deboffle, D., ... Meierhenrich, U. J. (2011). Non-Racemic Amino Acid Production By Ultraviolet Irradiation of Achiral Interstellar Ice Analogs With Circularly Polarized Light. *The Astrophysical Journal*, 727(2), L27. <http://doi.org/10.1088/2041-8205/727/2/L27>
- De Sanctis, M. C., Capaccioni, F., Ciarniello, M., Filacchione, G., Formisano, M., Mottola, S., ... Quirico, E. (2015). The Diurnal Cycle Of Water Ice On Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature*, 525, 500–503. <http://doi.org/10.1038/nature14869>
- Derenne, S., & Robert, F. (2010). Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, 45(9), 1461–1475. <http://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01122.x>
- Dickens, J. E., Langer, W. D., & Velusamy, T. (2001). Small-Scale Abundance Variations in TMC-1: Dynamics and Hydrocarbon Chemistry. *The Astrophysical Journal*, 558(2), 693–701. <http://doi.org/10.1086/322292>
- Draine, B. T. (2003). Interstellar Dust Grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41(1), 241–289. <http://doi.org/10.1146/annurev.astro.41.011802.094840>
- Duley, W. W., Jones, A. P., & Williams, D. A. (1989). Hydrogenated amorphous carbon-coated silicate particles as a source of interstellar extinction. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 236, 709–725.
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J.-H., Matar, E., Momeni, A., ... Lemaire, J. L. (2010). Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. *Astronomy and Astrophysics*, 512, A30. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/200912079>
- Dulieu, F., Congiu, E., Noble, J., Baouche, S., Chaabouni, H., Moudens, A., ... Cazaux, S. (2013). How micron-sized dust particles determine the chemistry of our Universe. *Scientific Reports*, 3(October 2015), 1338. <http://doi.org/10.1038/srep01338>
- Duvernay, F., Chiavassa, T., Borget, F., & Aycard, J. P. (2004). Experimental study of water-ice

- catalyzed thermal isomerization of cyanamide into carbodiimide: Implication for prebiotic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 126(25), 7772–7773.
<http://doi.org/10.1021/ja048721b>
- Duvernay, F., Chiavassa, T., Borget, F., & Aycard, J. P. (2005). Vacuum ultraviolet (VUV) photodecomposition of urea isolated in cryogenic matrix: First detection of isourea. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(27), 6008–6018. <http://doi.org/10.1021/jp051913o>
- Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., Chiavassa, T., & Rimola, A. (2014). Formaldehyde Chemistry in Cometary Ices: on the Prospective Detection of $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HOCH_2OH , and POH By the on-Board Rosina Instrument of the Rosetta Mission. *The Astrophysical Journal*, 791(2), 75.
<http://doi.org/10.1088/0004-637X/791/2/75>
- Duvernay, F., Dufaut, V., Danger, G., Theulé, P., Borget, F., & Chiavassa, T. (2010). Chiral molecule formation in interstellar ice analogs: α -aminoethanol $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. *Astronomy & Astrophysics*, 523, A79. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201015342>
- Ehrenfreund, P., & Charnley, S. B. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38, 427–483. <http://doi.org/10.1146/annurev.astro.38.1.427>
- Ehrenfreund, P., Glavin, D. P., Botta, O., Cooper, G., & Bada, J. L. (2001). Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98(5), 2138–2141.
<http://doi.org/10.1073/pnas.051502898>
- Elsaesser, A., Quinn, R. C., Ehrenfreund, P., Mattioda, A. L., Ricco, A. J., Alonzo, J., ... Santos, O. (2014). Organics Exposure in Orbit (OREOcube): A Next-Generation Space Exposure Platform. *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*. <http://doi.org/10.1021/la501203g>
- Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2009). Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science*, 44(9), 1323–1330.
- Engel, M. H., & Macko, S. A. (1997). Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, 389, 265–268. <http://doi.org/10.1038/38460>
- Evans, A. C., Meinert, C., Giri, C., Goesmann, F., & Meierhenrich, U. J. (2012). Chirality, photochemistry and the detection of amino acids in interstellar ice analogues and comets. *Chemical Society Reviews*, 41(16), 5447–5458. <http://doi.org/10.1039/c2cs35051c>
- Fedoseev, G., Ioppolo, S., Zhao, D., Lamberts, T., & Linnartz, H. (2015). Low-temperature surface formation of NH_3 and HNCO : Hydrogenation of nitrogen atoms in CO-rich interstellar ice analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 446(1), 439–448.
<http://doi.org/10.1093/mnras/stu2028>
- Ferrari, A. C., Rodil, S. E., & Robertson, J. (2003). Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, 67, 155306. [http://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00370-9](http://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00370-9)
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Altwegg, K., Baklouti, D., Briois, C., ... Hilchenbach, M. (2016). High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature*, 1–9. <http://doi.org/10.1038/nature19320>
- Fuchs, G. W., Cuppen, H. M., Ioppolo, S., Romanzin, C., Bisschop, S. E., Andersson, S., ... Linnartz, H. (2009). Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues. *Astronomy & Astrophysics*, 505, 629–639. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/200810784>

- Gautier, T., Carrasco, N., Buch, A., Szopa, C., Sciamma-O'Brien, E., & Cernogora, G. (2011). Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere. *Icarus*, 213(2), 625–635. <http://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.04.005>
- Gautier, T., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A., & Pernot, P. (2014). Nitrogen incorporation in titan's tholins inferred by high resolution orbitrap mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 33–42. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.011>
- Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A., & Carrasco, N. (2016). Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments. *Icarus*, 275, 259–266. <http://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.03.007>
- Gerakines, P. A., Moore, M. H., & Hudson, R. L. (2004). Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus*, 170(1), 202–213. <http://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.02.005>
- Glavin, D. P., Callahan, M. P., Dworkin, J. P., & Elsila, J. E. (2010). The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, 45(12), 1948–1972. <http://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01132.x>
- Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2009). Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(14), 5487–92. <http://doi.org/10.1073/pnas.0811618106>
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Bredehöft, J. H., Cabane, M., Ehrenfreund, P., Gautier, T., ... Nagy, G. P. (2015). COMETARY SCIENCE. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science (New York, N.Y.)*, 349(6247), aab0689. <http://doi.org/10.1126/science.aab0689>
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041), 466–9. <http://doi.org/10.1038/nature03676>
- Greenberg, J. M., Li, A., Mendoza-Gómez, C. X., Schutte, W. a., Gerakines, P. a., & de Groot, M. (1995). Approaching the Interstellar Grain Organic Refractory Component. *The Astrophysical Journal*, 455(2), 177–180. <http://doi.org/10.1086/309834>
- Greenberg, J. M., Yench, A. J., Corbett, J. W., & Frisch, H. L. (1972). ultraviolet effects on the chemical composition and optical properties of interstellar grains. *Mémoires de La Société Royale Des Sciences de Liège, 6ème série*(Tome III), 425–436.
- Hagen, W., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. (1979). Interstellar molecule formation in grain mantles: The laboratory analog experiments, results and implications. *Astrophys. Space Sci.*, 65(1), 215–240.
- Hayes, J. . (1967). Organic constituents of meteorites—a review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(9), 1395–1440. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90019-1](http://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90019-1)
- Herbst, E. (1995). Chemistry in the Interstellar Medium. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 27–54. <http://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.000331>
- Herbst, E., & van Dishoeck, E. F. (2009). Complex Organic Interstellar Molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47, 427–480. <http://doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654>

- Hertkorn, N., Harir, M., & Schmitt-Kopplin, P. (2015). Nontarget analysis of Murchison soluble organic matter by high-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry. *Magn Reson Chem*, 53(9), 754–768. <http://doi.org/10.1002/mrc.4249>
- Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., & Watanabe, N. (2011). FTIR study of ammonia formation via the successive hydrogenation of N atoms trapped in a solid N₂ matrix at low temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 13(35), 15798–15802. <http://doi.org/10.1039/c1cp20645a>
- Hockaday, W. C., Purcell, J. M., Marshall, A. G., Baldock, J. a, & Hatcher, P. G. (2009). Electrospray and photoionization mass spectrometry for the characterization of organic matter in natural waters : a qualitative assessment. *Limnology Oceanography Methods*, 7, 81–95. <http://doi.org/10.4319/lom.2009.7.81>
- Hollis, J. M., Jewell, P. R., Lovas, F. J., & Remijan, A. (2004). Green Bank Telescope Observations of Interstellar Glycolaldehyde: Low-Temperature Sugar. *The Astrophysical Journal*, 613(1), L45–L48. <http://doi.org/10.1086/424927>
- Hudson, R. L. (1999). Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water plus carbon monoxide radiolysis: Relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices. *Icarus*, 140(2), 451–461. <http://doi.org/10.1006/icar.1999.6144>
- Hudson, R. L., Lewis, A. S., Moore, M. H., Dworkin, J. P., & Martin, M. P. (2009). Enigmatic Isovaline: Investigating the Stability, Racemization, and Formation of a Non-Biological Meteoritic Amino Acid. *Bioastronomy 2007: Molecules, Microbes, and Extraterrestrial Life*, 420(2), 157–162.
- Imanaka, H., & Smith, M. A. (2010). Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(28), 12423–8. <http://doi.org/10.1073/pnas.0913353107>
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. (2008). Laboratory evidence for efficient water formation in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 686, 1474. <http://doi.org/10.1086/591506>
- Ioppolo, S., van Boheemen, Y., Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. (2011). Surface formation of CO₂ ice at low temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 413(3), 2281–2287. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2011.18306.x>
- Jenniskens, P., Rubin, A. E., Yin, Q. Z., Sears, D. W. G., Sandford, S. A., Zolensky, M. E., ... Worden, P. S. (2014). Fall, recovery, and characterization of the Novato L6 chondrite breccia. *Meteoritics and Planetary Science*, 49(8), 1388–1425. <http://doi.org/10.1111/maps.12323>
- Jewitt, D., Weaver, H., Mutchler, M., Larson, S., & Agarwal, J. (2011). Hubble Space Telescope Observations of Main Belt Comet (596) Scheila. *The Astrophysical Journal*, 733(1), L4. <http://doi.org/10.1088/2041-8205/733/1/L4>
- Kebukawa, Y., Alexander, C. M. O. D., & Cody, G. D. (2011). Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), 3530–3541. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.037>
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampereuma, C., ... Moore, C. (1970). Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature*, 228, 923–926. Retrieved from <http://www.nature.com/nature/journal/v228/n5275/abs/228923a0.html>
- Lara, L.-M., Rodrigo, R., Tozzi, G. . P., Boehnhardt, H., & Leisy, P. (2004). The gas and dust coma of Comet C/1999 H1 (Lee)*. *Astronomy & Astrophysics*, 420, 371–382.

<http://doi.org/10.1051/0004-6361:20034214>

- Le Guillou, C., & Brearley, A. J. (2014). Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 344–367. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.024>
- Le Roy, L., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., ... Tzou, C.-Y. (2015). Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. *Astronomy & Astrophysics*, 583, A1. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201526450>
- Lee, C.-W., Kim, J.-K., Moon, E.-S., Minh, Y. C., & Kang, H. (2009). Formation of Glycine on Ultraviolet-Irradiated Interstellar Ice-Analog Films and Implications for Interstellar Amino Acids. *The Astrophysical Journal*, 697(1), 428–435. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/697/1/428>
- Lequeux, J., Falgarone, E., & Ryter, C. (2002). *Le milieu interstellaire* (EDP Scienc).
- Li, a, & Greenberg, J. M. (1997). A unified model of interstellar dust. *Astronomy & Astrophysics*, 323, 566.
- Makarov, A. (2000). Electrostatic axially harmonic orbital trapping: A high-performance technique of mass analysis. *Analytical Chemistry*, 72(6), 1156–1162. <http://doi.org/10.1021/ac991131p>
- Martín-Doménech, R., Muñoz Caro, G. M., & Cruz-Díaz, G. A. (2016). Study of the photon-induced formation and subsequent desorption of CH₃OH and H₂CO in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 589, A107. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201528025>
- Martins, Z., Alexander, C. M. O., Orzechowska, G. E., Fogel, M. L., & Ehrenfreund, P. (2007). Indigenous amino acids in primitive CR meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*, 42(12), 2125–2136. <http://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb01013.x>
- Martins, Z., Botta, O., Fogel, M. L., Sephton, M. A., Glavin, D. P., Watson, J. S., ... Ehrenfreund, P. (2008). Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1–2), 130–136. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.026>
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., & d'Hendecourt, L. L. S. (2015). The amino acid and hydrocarbon contents of the paris meteorite: Insights into the most primitive cm chondrite. *Meteoritics and Planetary Science*, 50(5), 926–943. <http://doi.org/10.1111/maps.12442>
- Martins, Z., Price, M. C., Goldman, N., Sephton, M. a, & Burchell, M. J. (2013). Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues. *Nature Geosci*, 6(12), 1045–1049. <http://doi.org/10.1038/geo1930>
- Materese, C. K., Nuevo, M., Bera, P. P., Lee, T. J., & Sandford, S. a. (2013). Thymine and other prebiotic molecules produced from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in simple astrophysical ice analogs. *Astrobiology*, 13(10), 948–62. <http://doi.org/10.1089/ast.2013.1044>
- Mathis, J. S. (1994). The Origin of Variations in the 2175 Å Extinction Bump. *The Astrophysical Journal*, 422, 176–186. <http://doi.org/10.1086/173715>
- Mathis, J. S., Rumpl, W., & Nordsieck, K. H. (1977). The size distribution of interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 217, 425. <http://doi.org/10.1086/155591>
- Meinert, C., de Marcellus, P., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Nahon, L., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., ... Meierhenrich, U. J. (2011). Photochirogenesis: Photochemical models on the absolute asymmetric formation of amino acids in interstellar space. *Physics of Life Reviews*, 8(3), 307–330. <http://doi.org/10.1016/j.plrev.2011.08.005>
- Meinert, C., Filippi, J. J., De Marcellus, P., Le Sergeant D'Hendecourt, L., & Meierhenrich, U. J. (2012).

- N-(2-aminoethyl)glycine and amino acids from interstellar ice analogues. *ChemPlusChem*, 77(3), 186–191. <http://doi.org/10.1002/cplu.201100048>
- Meinert, C., Myrgorodska, I., de Marcellus, P., Buhse, T., Nahon, L., Hoffmann, S. V., ... Meierhenrich, U. J. (2016). Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, 352(6282), 208–212. <http://doi.org/10.1126/science.aad8137>
- Mennella, V. ., Palumbo, M. E. ., & Baratta, G. A. . (2004). Formation of CO and CO₂ molecules by ion irradiation of water ice-covered hydrogenated carbon grains. *Astrophysical Journal*, 615(2 I), 1073–1080. <http://doi.org/10.1086/424685>
- Minissale, M., Loison, J.-C., Baouche, S., Chaabouni, H., Congiu, E., & Dulieu, F. (2015). Solid-state formation of CO₂ via the H₂CO + O reaction. *Astronomy & Astrophysics*, 577, A2. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201424342>
- Mumma, M. J., & Charnley, S. B. (2011). The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49, 471–524. <http://doi.org/10.1146/annurev-astro-081309-130811>
- Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Boduch, P., Rothard, H., Domaracka, A., & Jiménez-Escobar, A. (2014). Comparison of UV and high-energy ion irradiation of methanol:ammonia ice. *Astronomy & Astrophysics*, 566, A93. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201322983>
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. a, Barbier, B., Arcones Segovia, a, Rosenbauer, H., ... Greenberg, J. M. (2002). Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879), 403–406. <http://doi.org/10.1038/416403a>
- Muñoz Caro, G. M., & Schutte, W. a. (2003). UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astronomy and Astrophysics*, 412(1), 121–132. <http://doi.org/10.1051/0004-6361:20031408>
- Nakamura, T., Noguchi, T., Tanaka, M., Zolensky, M. E., Kimura, M., Tsuchiyama, A., ... Kawaguchi, J. (2011). Itokawa dust particles: a direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. *Science (New York, N.Y.)*, 333(6046), 1113–1116. <http://doi.org/10.1126/science.1207758>
- Noble, J. A., Congiu, E., Dulieu, F., & Fraser, H. J. (2012). Thermal desorption characteristics of CO, O₂ and CO₂ on non-porous water, crystalline water and silicate surfaces at submonolayer and multilayer coverages. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 421(1), 768–779. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2011.20351.x>
- Noble, J. A., Dulieu, F., Congiu, E., & Fraser, H. J. (2011). CO₂ formation in quiescent clouds: an experimental study of the CO+OH pathway. *The Astrophysical Journal*, 735(2), 121. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/735/2/121>
- Nuevo, M., Auger, G., Blanot, D., & D’Hendecourt, L. (2008). 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. <http://doi.org/10.1007/s11084-007-9117-y>
- Nuevo, M., Bredehöft, J. H., Meierhenrich, U. J., D’Hendecourt, L., & Thiemann, W. H.-P. (2010). Urea, glycolic acid, and glycerol in an organic residue produced by ultraviolet irradiation of interstellar/pre-cometary ice analogs. *Astrobiology*, 10(2), 245–56. <http://doi.org/10.1089/ast.2009.0358>
- Nuevo, M., Materese, C. K., & Sandford, S. A. (2014). the Photochemistry of Pyrimidine in Realistic Astrophysical Ices and the Production of Nucleobases. *The Astrophysical Journal*, 793(2), 125. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/793/2/125>

- Nuevo, M., Meierhenrich, U. J., D'Hendecourt, L., Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Deboffle, D., ... Nahon, L. (2007). Enantiomeric separation of complex organic molecules produced from irradiation of interstellar/circumstellar ice analogs. *Advances in Space Research*, 39(3), 400–404. <http://doi.org/10.1016/j.asr.2005.05.011>
- Nuevo, M., Milam, S. N., & Sandford, S. A. (2012). Nucleobases and Prebiotic Molecules in Organic Residues Produced from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Pyrimidine in NH_3 and $\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_3$ Ices. *Astrobiology*, 12(4), 295–314. <http://doi.org/10.1089/ast.2011.0726>
- Nuevo, M., Milam, S. N., Sandford, S. A., De Gregorio, B. T., Cody, G. D., & Kilcoyne, A. L. D. (2011). XANES analysis of organic residues produced from the UV irradiation of astrophysical ice analogs. *Advances in Space Research*, 48(6), 1126–1135. <http://doi.org/10.1016/j.asr.2011.05.020>
- Nuevo, M., Milam, S. N., Sandford, S. A., Elsila, J. E., & Dworkin, J. P. (2009). Formation of uracil from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in pure H_2O ices. *Astrobiology*, 9(7), 683–695. <http://doi.org/10.1089/ast.2008.0324>
- Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T., & Pirronello, V. (2010). Experimental study of CO_2 formation by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules. *The Astrophysical Journal*, 712(2), L174–L178. <http://doi.org/10.1088/2041-8205/712/2/L174>
- Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. (2009). Formation rates of complex organics in UV irradiated CH_3OH -rich ices I: Experiments. *Astronomy & Astrophysics*, 504, 891–913. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/200912559>
- Ohno, T., He, Z., Sleighter, R. L., Honeycutt, C. W., & Hatcher, P. G. (2010). Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry and Indicator Species Analysis to Identify Marker Components of Soil- and Plant Biomass-Derived Organic Matter Fractions. *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8594–8600. <http://doi.org/10.1021/es101089t>
- Oro, J. (1961). Comets and the Formation of Biochemical Compounds on the Primitive Earth. *Nature*, 190, 389.
- Peltzer, E. T., & Bada, J. L. (1978). Alpha-Hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature*, 272, 443–444.
- Pernot, P., Carrasco, N., Thissen, R., & Schmitz-Afonso, I. (2010). Tholinomics-chemical analysis of nitrogen-rich polymers. *Analytical Chemistry*, 82(4), 1371–1380. <http://doi.org/10.1021/ac902458q>
- Pizzarello, S., Cooper, G. W., & Flynn, G. J. (2006). *The Nature and Distribution of the Organic Material in Carbonaceous Chondrites and Interplanetary Dust Particles*. (D. S. Lauretta & H. Y. McSween, Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*.
- Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S., & Cronin, J. R. (1994). Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5579–5587. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90251-8](http://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90251-8)
- Pizzarello, S., Wang, Y., & Chaban, G. M. (2010). A comparative study of the hydroxy acids from the Murchison, GRA 95229 and LAP 02342 meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21), 6206–6217. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.013>
- Pizzarello, S., Zolensky, M., & Turk, K. A. (2003). Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: Chiral distribution and mineral association. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8), 1589–1595. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01283-8](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01283-8)

- Pommerol, A., Thomas, N., Pajola, M., Groussin, O., Auger, A., Ockay, N., & Fornasier, S. (2015). OSIRIS observations of metre-size exposures of H₂O ice at the surface of 67P / Churyumov-Gerasimenko and interpretation using laboratory experiments. *Astronomy & Astrophysics*, 25(1991), 1–17.
- Prasad, S. S., & Tarafdar, S. P. (1983). UV radiation field inside dense clouds - Its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, 267, 603–609.
<http://doi.org/10.1086/160896>
- Quirico, E., Moroz, L. V., Schmitt, B., Arnold, G., Faure, M., Beck, P., ... Taylor, F. (2016). Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus*, 272, 32–47.
<http://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.02.028>
- Radeva, Y. L., Mumma, M. J., Villanueva, G. L., Bonev, B. P., DiSanti, M. A., A'Hearn, M. F., & Dello Russo, N. (2013). High-resolution infrared spectroscopic measurements of Comet 2P/Encke: Unusual organic composition and low rotational temperatures. *Icarus*, 223(1), 298–307.
<http://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.11.023>
- Raut, U., & Baragiola, R. a. (2011). Solid-State Co Oxidation By Atomic O: a Route To Solid Co₂ Synthesis in Dense Molecular Clouds. *The Astrophysical Journal*, 737(1), L14.
<http://doi.org/10.1088/2041-8205/737/1/L14>
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. (2010). Deep-space glycine formation via Strecker-type reactions activated by ice water dust mantles. A computational approach. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 12(20), 5285–5294. <http://doi.org/10.1039/b923439j>
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. (2012). Computational Study of Interstellar Glycine Formation Occurring At Radical Surfaces of Water-Ice Dust Particles. *The Astrophysical Journal*, 754(1), 24.
<http://doi.org/10.1088/0004-637X/754/1/24>
- Rubin, A. E., Trigo-Rodríguez, J. M., Huber, H., & Wasson, J. T. (2007). Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9), 2361–2382.
<http://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.008>
- Sandford, S. A., Aléon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. a, ... Zolensky, M. E. (2006). Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science*, 314(5806), 1720–1724. <http://doi.org/10.1126/science.1135841>
- Sandford, S. A., Pendleton, Y. J., & Allamandola, L. J. (1995). The galactic distribution of aliphatic hydrocarbons in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 440(2 Pt 1), 697–705. <http://doi.org/10.1086/175307>
- Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., Fekete, A., Kanawati, B., Harir, M., ... Hertkorn, N. (2010). High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 107(7), 2763–2768.
<http://doi.org/10.1073/pnas.0912157107>
- Schmitt-Kopplin, P., Herir, M., Kanawati, B., Tziozis, D., Hertkorn, N., & Gabelica, Z. (2012). Chemical Footprint of the Solvent Soluble Extraterrestrial Organic Matter Occluded in soltmany ordinary chondrite. *Meteorites*, 2(1–2), 79–92. <http://doi.org/10.5277/met120110>
- Schutte, W. a., Boogert, A. C. a., Tielens, A. G. G. M., Whittet, D. C. B., Gerakines, P. a., Chiar, J. E., ... de Graauw, T. (1999). Weak ice absorption features at 7.24 and 7.41 μ m in the spectrum of the obscured young stellar object W 33A. *Astronomy & Astrophysics*, 343(3), 966–976.
- Schutte, W. a., Gerakines, P. a., Geballe, T. ~R., van Dishoeck, E. F., & Greenberg, J. ~M. (1996).

- Discovery of solid formaldehyde toward the protostar GL 2136: observations and laboratory simulation. *Astronomy & Astrophysics*, 309, 633–647.
- Scigelova, M., & Makarov, A. (2006). Orbitrap mass analyzer - Overview and applications in proteomics. *Proteomics*, 1(1–2 SUPPL.), 16–21. <http://doi.org/10.1002/pmic.200600528>
- Sleighter, R. L., & Hatcher, P. G. (2007). The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(5), 559–574. <http://doi.org/10.1002/jms.1221>
- Somogyi, Á., Smith, M. A., Vuitton, V., Thissen, R., & Komáromi, I. (2012). Chemical ionization in the atmosphere? A model study on negatively charged “exotic” ions generated from Titan’s tholins by ultrahigh resolution MS and MS/MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 316–318, 157–163. <http://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.02.026>
- Somogyi, Á., Thissen, R., Orthous-Daunay, F. R., & Vuitton, V. (2016). The role of ultrahigh resolution fourier transform mass spectrometry (FT-MS) in astrobiology-related research: Analysis of meteorites and tholins. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(4). <http://doi.org/10.3390/ijms17040439>
- Strecker, A. (1854). Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie*, 91(3), 349–351. <http://doi.org/10.1002/jlac.18540910309>
- Theulé, P., Duvernay, F., Danger, G., Borget, F., Bossa, J. B., Vinogradoff, V., ... Chiavassa, T. (2013). Thermal reactions in interstellar ice: A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Advances in Space Research*, 52(8), 1567–1579. <http://doi.org/10.1016/j.asr.2013.06.034>
- Theule, P., Duvernay, F., Ilmane, A., Hasegawa, T., Morata, O., Coussan, S., ... Chiavassa, T. (2011). Kinetics of the OCN- and HOCN formation from the HNCO + H₂O thermal reaction in interstellar ice analogs. *Astronomy and Astrophysics*, 530, A96. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201016051>
- Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium. The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium, by A.G.G.M. Tielens, pp. ISBN 0521826349. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. (Cambridge).* <http://doi.org/10.1017/CBO9780511819056>
- Tielens, A. G. G. M., & Allamandola, L. J. (1987). Composition, structure, and chemistry of interstellar dust (Vol. 134, pp. 397–469). Retrieved from <http://adsabs.harvard.edu/abs/1987ASSL..134..397T>
- van Broekhuizen, F. A., Keane, J. V., & Schutte, W. A. (2004). A quantitative analysis of OCN-formation in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 415, 425–436. <http://doi.org/10.1051/0004-6361:20034161>
- Van Krevelen, D. W. (1950). Graphical-statistical method for the study of the structure and reaction process of coal. *Fuel*, 29(11), 269–285.
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. (2011). New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 530, A128. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201116688>
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Farabet, M., Danger, G., Theulé, P., Borget, F., ... Chiavassa, T. (2012). Acetaldehyde solid state reactivity at low temperature: Formation of the acetaldehyde ammonia trimer. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(9), 2225–2233. <http://doi.org/10.1021/jp3000653>

- Vinogradoff, V., Fray, N., Duvernay, F., Briani, G., Danger, G., Cottin, H., ... Chiavassa, T. (2013). Importance of thermal reactivity for hexamethylenetetramine formation from simulated interstellar ices. *Astronomy and Astrophysics*, 551, A128. <http://doi.org/10.1051/0004-6361/201220870>
- Vinogradoff, V., Rimola, A., Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. (2012). The mechanism of hexamethylenetetramine (HMT) formation in the solid state at low temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(35), 12309–12320. <http://doi.org/10.1039/c2cp41963g>
- Vuitton, V., Bonnet, J.-Y., Frisari, M., Thissen, R., Quirico, E., Dutuit, O., ... Szopa, C. (2010). Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins. *Faraday Discussions*, 147, 495-508-552. <http://doi.org/10.1039/c003758c>
- Walsh, C., Nomura, H., Millar, T. J., & Aikawa, Y. (2012). Chemical Processes in Protoplanetary Disks. II. on the Importance of Photochemistry and X-Ray Ionization. *The Astrophysical Journal*, 747(2), 114. <http://doi.org/10.1088/0004-637X/747/2/114>
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A. M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, 475(7355), 206–209. <http://doi.org/10.1038/nature10201>
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., & Kouchi, A. (2004). Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO/H₂O Mixed Ice. *The Astrophysical Journal*, 616(1), 638–642. <http://doi.org/10.1086/424815>
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J., & Krot, A. N. (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. *Meteorites and the Early Solar System II*, 19–52. Retrieved from <http://eps.mcgill.ca/~courses/c570/Readings/Weisberg06a.pdf>
- Winstanley, N., & Nejad, L. a M. (1996). Cyanopolyyne chemistry in TMC-1. *Astrophys. Space Sci.*, 240(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 13–37. <http://doi.org/10.1007/bf00640193>
- Wu, Z., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2004). Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, 76(9), 2511–2516. <http://doi.org/10.1021/ac0355449>
- Yabuta, H., Williams, L. B., Cody, G. D., Alexander, C. M. O., & Pizzarello, S. (2007). The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(1), 37–48. <http://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb00216.x>
- Yamamoto, S., Beniya, A., Mukai, K., Yamashita, Y., & Yoshinobu, J. (2004). Low-energy electron-stimulated chemical reactions of CO in water ice. *Chemical Physics Letters*, 388(4–6), 384–388. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.030>
- Yassine, M. M., Harir, M., Dabek-Zlotorzynska, E., & Schmitt-Kopplin, P. (2014). Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Aromaticity equivalent approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(22), 2445–2454. <http://doi.org/10.1002/rcm.7038>