

# CYANOBUTADIYNE (H-C≡C-C≡C-CN), SYNTHÈSE, SPECTROSCOPIE ET PHOTOLYSE.

Jean-Claude Guillemin, Yann Trolez,  
Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, F-35700 Rennes. [Jean-claude.guillemin@ensc-rennes.fr](mailto:Jean-claude.guillemin@ensc-rennes.fr)

Yves Bénilan, Thomas Ferradaz, Nicolas Fray, Antoine Jolly, François Raulin  
LISA, Université de Paris-Val-de-Marne à Créteil, F-94010 Créteil. [benilan@lisa.univ-paris12.fr](mailto:benilan@lisa.univ-paris12.fr)

Les nitriles et en particulier les nitriles insaturés jouent un rôle particulier en Astrobiologie. Le cyanoacétylène (H-C≡C-CN) a été observé dans l'atmosphère de Titan, dans la queue des comètes, dans le milieu interstellaire et dans de nombreuses simulations de l'atmosphère primitive terrestre. Le premier cyanopolyyne, le cyanobutadiyne (2,4-pentadiynenitrile, H-C≡C-C≡C-CN) a aussi été observé dans tous ces milieux à l'exception de l'atmosphère de Titan où il est activement recherché.

De nombreuses approches en laboratoire ont permis de le détecter<sup>[1]</sup> mais sans pouvoir isoler un échantillon, condition indispensable pour enregistrer son spectre IR ou UV avec intégration des bandes, ou pour l'identifier dans des mélanges complexes.

Nous avons synthétisé le cyanobutadiyne par réaction du 1,3-butadiynyltri-n-butylstannane avec le cyanure de p-toluènesulfonyle (Schéma 1). Il a ainsi pu être isolé pour la première fois et caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C,<sup>[2]</sup> infrarouge et ultraviolet en phase gazeuse.<sup>[3]</sup> Le deutérocyano-butadiyne a été préparé par échange avec de l'eau lourde.

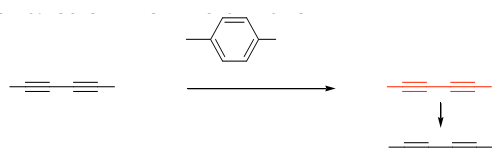


Schéma 1

Nous avons obtenu les spectres infrarouges du cyanobutadiyne dans le domaine 450-3450 cm<sup>-1</sup>, à une résolution de 0,5 cm<sup>-1</sup>. La plupart des modes fondamentaux visibles dans le domaine étudié ont été identifiés (Figure 1). Disposant d'un échantillon purifié, nous avons déterminé l'intensité de l'ensemble de bandes les plus intenses. Pour ces mesures, nous avons utilisé une cellule de White avec un parcours optique variable de 2 à 10 m et une gamme de pression couvrant le domaine 10<sup>-2</sup> à 1 mbar.

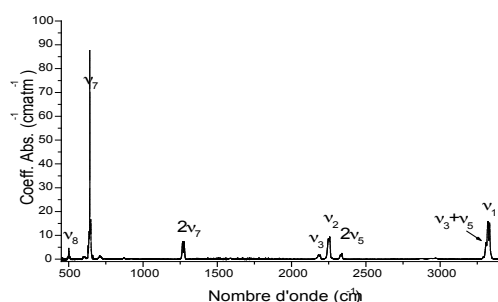


Figure 1 : Coefficient d'absorption de HC<sub>5</sub>N dans le domaine 450-3450 cm<sup>-1</sup>.

Table 1 : Positions et intensités des principales bandes d'absorption infrarouge de HC<sub>5</sub>N

HC <sub>5</sub> N			Intensités Absolues (atm <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ) à 295 K	
Mode	Vibration	Position (cm <sup>-1</sup> )	Expé- rience +/- 10%	Calculs théoriques
ν <sub>1</sub> /ν <sub>3</sub> +ν <sub>5</sub>	C-H str.	(R) 3333 (P) 3322	280	508 <sup>[4]</sup> /362 <sup>[5]</sup>
2ν <sub>5</sub>	overtone	(R) 2339 (P) 2330	30	121 <sup>[5]</sup>
ν <sub>2</sub>	C=C str.	(R) 2257 (P) 2248	145	277 <sup>[4]</sup> /138 <sup>[5]</sup>
ν <sub>3</sub>	C=C str.	(R) 2192.5 (P) 2182.5	32	1.24 <sup>[4]</sup> /22.5 <sup>[5]</sup>
2ν <sub>7</sub>	overtone	(R) 1276 (P) 1267	85	-
ν <sub>7</sub>	bend.	642.2	210	177 <sup>[4]</sup> /318 <sup>[6]</sup>
ν <sub>8</sub>	bend.	500.9	17	7.4 <sup>[4]</sup> /55 <sup>[6]</sup>

Nous avons aussi développé une expérience de spectroscopie VUV, utilisant une cellule à gaz de longueur optique 1,2 m couplée à la ligne U125/2 du synchrotron BESSY à Berlin. L'ensemble de l'expérience est maintenu sous un vide dynamique grâce à deux systèmes de pompage ce qui nous a

permis d'effectuer les mesures à différentes pressions dans la gamme 1-10  $\mu$ bars. Les sections efficaces d'absorption ont été déterminées avec une résolution de 3 Å, entre 80 et 200 nm à 290K (Figure 2).

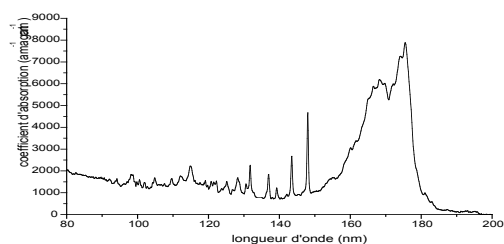


Figure 2 : Coefficient d'absorption de HC<sub>5</sub>N entre 80 et 200 nm, à 290K.

Les premiers spectres dans le proche UV (200-400 nm) ont permis l'observation des bandes : 315.8 ; 301.7 ; 295.8 ; 278.6 ; 262.0 ; 249.0 ; 243.7 ; 237.5 ; 232.5 ; 227.0 ; 223.1 ; 217.7 ; 214.1. Les coefficients d'absorption seront déterminés prochainement.

Disposant d'un échantillon authentique, nous avons pu mettre en évidence la présence du cyanobutadiyne dans les produits de photolyse de mélange de gaz détectés sur Titan. Ainsi, le cyanobutadiyne a été détecté dans la photolyse (à 254 et 185 nm) du cyanoacétylène en présence d'acétylène, dans la photolyse (à 254 et 185 nm ou à 254 nm uniquement) du dicyanoacétylène en présence d'acétylène ou de butadiyne (Schéma 2). En revanche, la photolyse du cyanoacétylène seul ou en présence de butadiyne n'a pas conduit à l'observation du produit attendu.

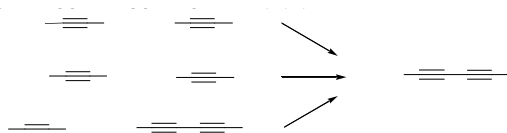


Schéma 2

La photolyse du cyanobutadiyne en présence d'autres gaz (cyanoacétylène, acétylène, éthylène, dicyanoacétylène, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SiH<sub>4</sub>, ...) a été entreprise récemment mais n'a pas donné de résultats significatifs à ce jour alors que dans les mêmes conditions, le cyanoacétylène donne de nombreux produits.<sup>[7]</sup>

En revanche, des adduits sont facilement obtenus en solution par addition de nucléophiles sur le cyanobutadiyne (Schéma 3).

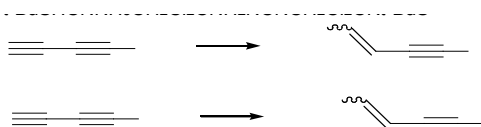


Schéma 3

Ces études spectroscopiques et photochimiques sont actuellement poursuivies dans nos laboratoires et une synthèse préparative du cyanopolyyne homologue supérieur (2,4,6-heptatri-yne nitrile H-C≡C-C≡C-C≡C-CN) est activement recherchée.

#### Citations:

- [1] Alexander, A. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. (1976) *J. Mol. Spectrosc.* 62, 175-180. Haas, S.; Winnewisser, G. Yamada, ; K. M. T. (1994) *Can. J. Phys.* 72, 1165-1178. Bizzocchi, L.; Degli Esposti, C.; Botschwina, P. (2004) *J. Mol. Spectrosc.* 225, 145-151.
- [2] Trolez, Y.; Guillemin, J.-C. (2005) *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 7224-7226.
- [3] Bénilan, Y. *et al.*, manuscrit en préparation
- [4] Scemama, A.; Chaquin, P.; Gazeau, M.-C.; Benilan, Y. (2002), *J. Phys. Chem. A*, 106, 3828.
- [5] P. Botschwina, Ä. Heyl, M. Oswald and T. Hirano (1997) *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 1079.
- [6] S. Deguchi and M. Uyemura, (1984) *Ap. J.*, 285, 153, Uyemura, M. (1986) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 1303.
- [7] Ferris, J. P.; Guillemin, J.-C. (1990) *J. Org. Chem.*, 55, 5601-5606. Guillemin, J.-C.; Breneman, C. M.; Josepha, J. C. Ferris, J. P. (1998) *Chem. Eur. J.* 4, 1074-1082.