

Synthèse et Etude de la Réactivité Chimique des 1-Alcynylisocyanures

Jean-Claude Guillemin

UMR CNRS 6226, ISCR-ENSCR, Avenue de Beaulieu, 35708 Rennes Cedex

Mots clés : Isocyanure, Alcyne, Réaction de Ugi, Biomolécule, Astrochimie

L'association de groupes fonctionnels interagissant les uns par rapport aux autres au sein d'une même molécule conduit généralement à l'observation d'une réactivité chimique particulière. Les isocyanures (ou isonitriles) sont des outils de synthèse remarquables dans la formation de biomolécules en particulier via les réactions multi-composants (Ugi, Passerini). Cependant, l'utilisation des systèmes insaturés conjugués, souvent cinétiquement peu stables, est restée très limitée alors que nos premiers travaux sur les dérivés vinyliques, propargyliques ou alléniques ont montré que leur potentialité synthétique semble très vaste. De plus, la synthèse des 1-alcynylisocyanures ($R-C\equiv C-NC$) s'est limitée à l'obtention de très petites quantités des systèmes les plus simples dans une approche longue et complexe. Nous proposons de rechercher une synthèse préparative des 1-alcynylisocyanures afin de pouvoir en étudier la chimie, la photochimie et la potentialité synthétique dans la synthèse de systèmes élaborés et en particulier de biomolécules. La complexation de ces systèmes et la chimie des complexes formés seront aussi abordées et permettront de choisir entre la réactivité du groupe isocyanure ou du groupe alcyne par rapport aux systèmes libres.

Par ailleurs, la détection dans le milieu interstellaire du plus simple d'entre eux, l'isocynoacétylène $HC\equiv C-NC$, justifie l'étude de sa photochimie en présence de composés divers détectés dans ce milieu afin de connaître la nature des photoproduits. Un parallèle avec son isomère, le cyanoacétylène, en particulier dans la formation d'isocyanopolyynes, sera envisagé mais la réactivité du groupe isocyanure par rapport au groupe cyanure devrait conduire à des divergences notables. Des études multiples dans des conditions diverses : phase gazeuse, sur matrice à 10 K, en solution dans l'eau, etc ... intéressant la chimie du milieu interstellaire ou la chimie prébiotique seront réalisées. Certaines études, telles que les photolyses sur matrice, feront l'objet de collaborations nationales ou internationales.

Si vous êtes intéressé par le sujet, veuillez envoyer votre CV et votre lettre de motivation à Jean-Claude Guillemin (jean-claude.guillemin@ensc-rennes.fr).

Sélection de références du laboratoire sur les nitriles et isonitriles.

Nitrile versus Isonitrile adsorption at interstellar grains surfaces II. Carbonaceous aromatic surfaces, M. Bertin, ..., J.-C. Guillemin *A&A* **2017**, 608, A50.

N. Kerisit, ..., J.-C. Guillemin, Y. Trolez Synthesis, chemistry and photochemistry of methylcyanobutadiyne (MeC_3N) in the context of space science, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3560-3567.

A. Benidar, ..., J.-C. Guillemin Gas phase Infrared Spectra of Three Compounds of Astrochemical Interest: The Case of Vinyl-, Allenyl- and Propargyl- Isocyanides *ChemPhysChem*, **2015**, 16, 848-854.

S. Samdal,; J.-C. Guillemin, Microwave Spectrum and Conformational Properties of 4-Isocyano-1-butene ($H_2C=CHCH_2CH_2N\equiv C$). *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 1413-1419.

A. Chrostowska, ... J.-C. Guillemin, Are Unsaturated Isocyanides so Different from the Corresponding Nitriles? *ChemPhysChem* **2012**, 13, 226-236.