Contribution de la RMN 2D DAN anisotrope à la détermination du profil isotopique $(D/H)_i$ dans des biomarqueurs: étude de la Miliacine

Philippe Berdagué[a], Jéremy Jacob[b], Valerie Terwilliger[b]
et Claude Lemilbeau[b] and Philippe Lesot[a]

[a]*Université de Paris-Sud, ICMMO, UMR CNRS 8182, Equipe de RMN en Milieu Orienté, UFR des Sciences d'Orsay, Bâtiment 410, 91405 Orsay Cedex, France.*
[b]*Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.*

La spectroscopie RMN 1D/2D ^2H dans les cristaux liquides chiraux (milieux orientés) utilisant des polymères hélicoïdaux (polypeptides) est une approche analytique puissante pour l'étude de solutés chiraux et prochiraux marqués [**1**]. Les mécanismes d'orientation moléculaire et de discrimination chirale conduisent à orienter différemment en moyenne des énantiomères ou des directions énantiotopes. Il devient alors possible de séparer leurs signaux RMN sur la base d'une différence de couplage quadrupolaire résiduel ($\Delta\nu_Q$) observé pour des spins I > I/2 [**1,2**].

De nombreuses applications basées sur ce concept mais utilisant le deutérium en abondance naturelle (1.55 x 10^{-2}%) ont été proposées, notamment dans le domaine de l'analyse de la stéréochimie moléculaire [**2**], mais aussi pour l'étude du fractionnement isotopique (D/H) naturel site-spécifique de biomolécules tels que les acides gras essentiels insaturés ou saturés [**3**].

Dans le cadre d'études paléoenvironnementales ou paléoclimatiques potentielles futures, nous appliquons cet outil pour analyser la distribution isotopique $(D/H)_i$ de biomarqueurs comme la miliacine, un triterpène pentacyclique [**4**]. En effet, conservés dans les archives sédimentaires, ces composés spécifiques (*via* leur composition isotopique intramoléculaire) peuvent fournir des indices pour interpréter l'évolution des conditions climatiques passées.

L'analyse de la distribution du Deutérium au niveau des groupes méthyles de la miliacine (extrait de l'huile de millet) donne pour la première fois accès à des informations expérimentales clefs permettant une meilleure compréhension/interprétations des procédés biosynthétiques conduisant à leur formation [**5**].

Références :

E-mail : philippe.lesot@u-psud.fr ; Tél. : +33 (0)1 69 15 47 59.

[1] Ph Lesot, C. Aroulanda, H. Zimmermann, Z. Luz, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2330, (**2015**).
[2] Ph. Lesot, *Encyclopedia of Magnetic Resonance (eMagRes)*, 2(3), 315, (**2013**).
[3] Z. Serhan, I. Billault, A. Borgogno, A. Ferrarini, Ph. Lesot, *Chem. Eur. J.,* 18, 117, (**2012**).
[4] N. Bossard, J. Jacob, C. LeMilbeau, J. Sauze, V.J. Terwilliger, B. Poissonnier, E. Vergès *Org. Geochem.,* 63, 48, (**2013**).
[5] Ph. Berdagué, Ph. Lesot, J. Jacob, V.J. Terwilliger, C. LeMilbeau, *Geochemica Cosmo-chimica Acta*, soumise, (**2015**).