

# CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES, BIOSYNTHESES, DIAGENESES: CONTRIBUTION ANALYTIQUE DE LA RMN DU $^2\text{H}$ EN MILIEU ANISOTROPE

Philippe BERDAGUE<sup>1</sup>, Jérémy JACOB<sup>2</sup>, Valery TERWILLIGER<sup>2</sup>, Claude LE MILBEAU<sup>2</sup> & Philippe LESOT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>RMN en Milieu Orienté, Université de Paris-Sud/Paris-Saclay, ICMMO, UMR CNRS 8182, Bât. 410, 91405 Orsay cedex, France.

<sup>2</sup>Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327, CNRS/Université d'Orléans/BRGM, 45071 Orléans, France.

L'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et le deutérium ( $^2\text{H}$ ) présents dans les molécules biosynthétisées proviennent de l'eau absorbée par les plantes, selon les chemins réactionnels complexes de la photosynthèse et auxquels sont associés des fractionnements isotopiques distincts. La composition isotopique de l'hydrogène ( $\delta^2\text{H}$ ) de l'eau dans les plantes étant déterminée par des facteurs environnementaux (source de l'eau des nuages, température de précipitation de l'eau, évaporation de l'eau du sol, transpiration de l'eau des feuilles,...), le rapport isotopique global des biomolécules,  $(\delta^2\text{H})_{\text{mol}}$ , témoigne à la fois des voies de synthèse, mais aussi des conditions (paléo)environnementales.

De ce fait, le  $\delta^2\text{H}$  de biomarqueurs présents dans les archives sédimentaires, comme la miliacine issue du millet (*Panicum miliaceum*) (cf. Fig. 1), est de plus en plus utilisée pour fournir des indices sur l'évolution des conditions climatiques passées. Conservés intacts, ces biomarqueurs géologiques contiennent des informations isotopiques uniques, liées aux conditions climatiques et environnementales prévalant au moment de leur biosynthèse.

Si la Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse de Rapport Isotopique (CG-SMri) est un outil incontournable pour analyser le  $(\delta^2\text{H})_{\text{mol}}$  global de ces biomarqueurs, elle ne fournit aucune information site-spécifique aux géochimistes [1]. Cette approche ne permet donc pas de comprendre comment se distribuent les isotopes de l'hydrogène intramoléculairement, en fonction, entre-autres, des voies de synthèse. Elle ne permet pas, non plus, d'anticiper l'évolution du  $\delta^2\text{H}$  lorsque le biomarqueur subit des transformations au cours de la diagenèse (dégradation ou aromatisation des cycles, migration des doubles liaisons, perte d'un méthyle dans le cas de la miliacine).

Dans cette étude, nous montrons que l'accès aux informations site-spécifiques,  $(\delta^2\text{H})_i$ , est possible en combinant la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) bidimensionnelle (2D)  $^2\text{H}$  en abondance naturelle et l'utilisation de cristaux liquides (chiraux) comme milieu anisotrope [2]. Cette approche permet, sur la base de l'interaction quadrupolaire  $^2\text{H}$  (spin  $I = 1$ ), une distribution optimisée des signaux  $^2\text{H}$  (des doublets) sur les cartes 2D, minimisant ainsi leur recouvrement comparé aux spectres RMN 1D  $^2\text{H}$  obtenus avec un solvant isotrope. Elle permet aussi de simplifier l'analyse spectrale et d'accéder aux informations isotopiques intramoléculaires,  $(\delta^2\text{H})_i$ , inaccessibles par GC-SMri.

Les résultats obtenus au niveau des groupes méthyle de la miliacine ont permis non seulement de mettre en évidence, pour la première fois, l'hétérogénéité des  $(\delta^2\text{H})_i$  des différents méthyles en fonction de leur position sur les cycles, mais également de proposer un chemin réactionnel compatible avec la distribution isotopique observée, l'étape clé étant la condensation de deux unités farnesyle-pyrophosphates [3].

Cette approche possède le potentiel pour étudier le fractionnement prédictif pendant la diagenèse des triterpènes pentacycliques, mais ouvre aussi de nouvelles perspectives pour suivre les variations climatiques passées [3,4].

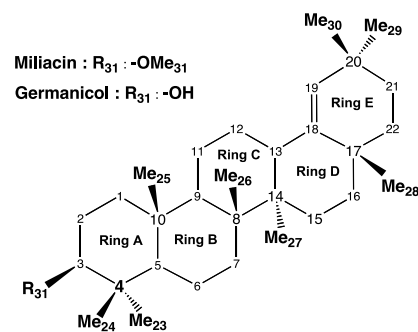


Figure 1: Structure de la miliacine, un triterpène pentacyclique.

**Références:**

- [1] N. Bossard, J. Jacob, C. Le Milbeau, J. Sauze, V. Terwilliger, B. Poissonnier, E. Vergès, *Org. Geochem.*, 63, 48, (2013).
- [2] P. Lesot, C. Aroulanda, H. Zimmermann, Z. Luz, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2330, (2015).
- [3] P. Berdagué, P. Lesot, J. Jacob, V.-J. Terwilliger, C. Le Milbeau, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 173, 337, (2016).
- [4] [http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/lesot2.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/lesot2.htm)