

## Analyse de mélanges par RMN en milieu ultra-visqueux via le carbonate de glycérol

Pedro Lameiras<sup>1</sup>, Jean-Hugues Renault<sup>1</sup>, Zephirin Mouloungui<sup>2</sup>J, Jean-Marc Nuzillard<sup>1</sup>

*1 Université de Reims Champagne-Ardenne, Institut de Chimie Moléculaire de Reims, CNRS UMR 6229, IFR 53 Biomolécules, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02, France*

*2 Université de Toulouse; INRA, INP; Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle; ENSIACET, 4 Allées Emile Monso, 31029 Toulouse, France*

Le glycérol, simple molécule à 3 carbones, est un co-produit de la fabrication à l'échelle industrielle de biocarburants, savons et surfactants par transestérification (ou hydrolyse) des triglycérides. Les quantités de glycérol libérées sont actuellement en excès par rapport à l'usage qui en est fait. Pour cette raison la valorisation du glycérol est devenue un important défi.

Le glycérol possède de nombreux atouts par ses différentes applications comme composant hydrophile dans les surfactants neutres, comme émulsifiant dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique. En chimie fine, une des transformations chimiques les plus attractives du glycérol est la fabrication du carbonate de glycérol<sup>1,2</sup>. Sa constitution chimique le positionne au centre d'une chimie de diversification conduisant à la création de nouvelles molécules multifonctionnelles : lubrifiants, tensioactifs, solvants, ...

D'un point de vue spectroscopique, le carbonate de glycérol s'avère être un solvant très intéressant en raison de sa grande viscosité. En effet, celui-ci peut être employé comme solvant ultravisqueux pour l'analyse de mélanges par RMN.

Précisément, dans le carbonate de glycérol, sous certaines conditions de température, des molécules de tailles modérées passent d'un régime de NOE positif (mouvements moléculaires rapides) à celui de NOE négatif (mouvements moléculaires lents). Ainsi, l'ensemble des protons d'une même molécule, aussi éloignés soient-ils, peuvent corrélérer entre eux grâce à la diffusion de spin qui est favorisée dans le régime de NOE négatif<sup>3</sup>. Lors de l'étude structurale de petites molécules en mélange, le carbonate de glycérol peut donc faciliter la discrimination de ces dernières grâce à des expériences de type NOESY.

Dans ce cadre, nous nous attachons à l'heure actuelle à évaluer le carbonate de glycérol dans l'individualisation de dipeptides (Leu-Tyr, Ala-Tyr, Gly-Tyr et Val-Leu) en mélange. Pour cela, des expériences 2D et 3D : NOESY (sélectives) 1D et 2D couplées à des séquences COSY et TOCSY ont été mises en place et sont en cours d'évaluation. Elles présentent la particularité de s'affranchir des signaux intenses du carbonate de glycérol (non deutéré) via des détections sélectives des protons aliphatiques et/ou aromatiques. Les premiers résultats montrent qu'il est possible de discriminer les résonances protons des dipeptides Leu-Tyr et Ala-Tyr en mélange dans le carbonate de glycérol via la diffusion de spin des  $\text{CH}_3\beta(\text{Ala})$  et  $\delta(\text{Leu})$  vers les protons aromatiques  $\text{H}\delta/\varepsilon(\text{Tyr})$  (et vice et versa).

D'autres pistes à explorer concernent la fonctionnalisation du carbonate de glycérol de manière à élargir le panel de composés en mélange à analyser. En parallèle, il s'agit également d'évaluer le carbonate de glycérol (et ses dérivés) en tant que solvant chiral dans la discrimination énantiomérique.

<sup>1</sup> Z. Mouloungui & al., *Catalysis Lett.* 1998, 245-247.

<sup>2</sup> Z. Mouloungui & al., 5<sup>th</sup> International Conference Solvo-Thermal Reactions. July 22-26, 2002. East Brunswick, Hilton. East Brunswick, NJ. Ed, by Riman R. E. Rutgers, 102-105

<sup>3</sup> A. J. Simpson & al., *Chem. Rev.* 2008, 80, 186-194.