

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

---

B.12

ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE DIPEPTIDES

*par*

*Simone BLANCHARD*

DIVISION DE CHIMIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

**Rapport CEA-R-4869**

## PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et ciments		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	I 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-4869

*Cote-matière de ce rapport : B.12*

DESCRIPTION-MATIERE (*mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS*)

*en français*

SPETRES RAMAN  
POLYPEPTIDES  
GLYCINE  
ALANINES  
COMPOSES DE DEUTERIUM  
COMPOSES DE SODIUM  
COMPOSES DE CHLORE  
HYDRATES

*en anglais*

RAMAN SPECTRA  
POLYPEPTIDES  
GLYCINE  
ALANINES  
DEUTERIUM COMPOUNDS  
SODIUM COMPOUNDS  
CHLORINE COMPOUNDS  
HYDRATES

CEA-R-4869 - BLANCHARD Simone

ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE DIPEPTIDES.

Sommaire. - Dans ce travail nous ne considérons que les dipeptides homogènes et hétérogènes, dérivés de l'alanine et de la glycine, à l'état solide ou en solutions aqueuses, sous forme de zwitterions ou de chlorhydrates. L'étude comparée des spectres Raman des différentes formes, de ces produits hydrogénés ou deutériés permet de préciser certaines attributions qui sont nécessaires pour l'étude des conformations des tripeptides analogues de la glycine et de l'alanine. La formule générale des zwitterions s'écrit :

$${}^{\text{H}}_3\text{N}^{\text{I}}-\underset{\text{R}_1}{\text{C}}^{\text{I}}\text{H}-\text{CO}-\text{N}^{\text{II}}\underset{\text{R}_2}{\text{C}}^{\text{II}}\text{H}-\text{CO}_2^-$$

(où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent soit CH<sub>3</sub>, soit H) : dans les chlorhydrates le groupe carboxylique CO<sub>2</sub><sup>-</sup> est remplacé par un groupe -CO<sub>2</sub>H. Ces composés ne contiennent qu'un seul groupement peptidique, par conséquent, il n'y a pas de possibilité de liaison hydrogène intramoléculaire ce qui permet de repérer les bandes Raman caractéristiques des vibrations non liés et des bouts de chaîne. Les spectres infra rouge de ces dipeptides solides seront présentés et discutés ultérieurement.

1977

61 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

CEA-R-4869 - BLANCHARD Simone

RAMAN SPECTRA STUDIES OF DIPEPTIDES

Summary. - This work deals with the homogenous and heterogenous dipeptides derived from alanine and glycine, in the solid state or in aqueous solutions, in the zwitterions or chlorhydrates form. The Raman spectra comparative study of these various forms of hydrogenated or deuterated compounds allows us to specify some of the attributions which are necessary in the conformational study of the like tripeptides. The general formula of zwitterions is :

$${}^{\text{H}}_3\text{N}^{\text{I}}-\underset{\text{R}_1}{\text{C}}^{\text{I}}\text{H}-\text{CO}-\text{N}^{\text{II}}\underset{\text{R}_2}{\text{C}}^{\text{II}}\text{H}-\text{CO}_2^-$$

(with R<sub>1</sub> or R<sub>2</sub> being either CH<sub>3</sub> or H). In chlorhydrate form, carboxylic group CO<sub>2</sub><sup>-</sup> is replaced by CO<sub>2</sub>H group. These compounds contain only one peptidic group ; therefore there is no possibility of intramolecular hydrogen bond which characterise vibrations of non bonded peptidic groups and end groups. Infrared spectra of solid dipeptides will be presented and discussed in the near future.

1977.

61 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

- Rapport CEA-R-4869 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay  
Division de Chimie  
Département de Recherche et Analyse  
Section de Recherches et de l'Interaction  
du Rayonnement avec la Matière

ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE DIPEPTIDES

par

Simone BLANCHARD

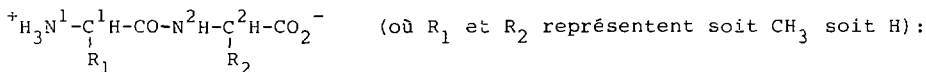
- Octobre 1977 -

## ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE DIPEPTIDES

---

Dans ce travail nous ne considérons que les dipeptides homogènes et hétérogènes, dérivés de l'alanine et de la glycine, à l'état solide ou en solutions aqueuses, sous forme de zwitterions ou de chlorhydrates.

L'étude comparée des spectres Raman des différentes formes, de ces produits hydrogénés ou deutériés permet de préciser certaines attributions qui sont nécessaires pour l'étude des conformations des tripeptides analogues de la glycine et de l'alanine. La formule générale des zwitterions s'écrit :



dans les chlorhydrates le groupe carboxylique  $\text{CO}_2^-$  est remplacé par un groupe  $-\text{CO}_2\text{H}$ .

Ces composés ne contiennent qu'un seul groupement peptidique, par conséquent, il n'y a pas de possibilité de liaison hydrogène intramoléculaire ce qui permet de repérer les bandes Raman caractéristiques des vibrateurs non liés et des bouts de chaîne.

Les spectres infra rouge de ces dipeptides solides seront présentés et discutés ultérieurement.

Conditions expérimentales :

Les dipeptides solides sous formes de zwitterions proviennent de la maison "Sigma"; leur liste ainsi que les abréviations utilisées dans le texte, figurent dans le tableau n° 16.

Les chlorhydrates ont été préparés au laboratoire à partir des zwitterions correspondants du commerce. Les produits deutériés sur l'azote ont été également préparés au laboratoire par échange isotopique avec l'eau lourde.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Coderg à triple monochromateur. La source lumineuse utilisée est un laser "Spectra physique" à argon ionisé.

Les spectres des produits solides suivants : dialanine, alanyl-glycine, glycyllalanine, diglycine, chlorhydrate de dialanine et chlorhydrate de diglycine, sont présentés sur les figures de 1 à 10.

Les spectres des solutions aqueuses de la dialanine de la diglycine et des chlorhydrates de diglycine (hydrogéné et deutérié) sur les figures 11, 12, 13, 14, 15 et les spectres des solutions des sels de sodium de la diglycine sur les figures 16 et 17.

## I - ETUDE DES DIPEPTIDES A L'ETAT SOLIDE

Sutton et Koenig (1) ont déjà étudié les spectres Raman de la dialanine solide ou en solution aqueuse et le tableau 1 rassemble leurs observations et leurs attributions. Dans ce même tableau nous rapportons nos données expérimentales et nos attributions. La comparaison minutieuse des deux séries de spectres, en fréquence et en intensité, montre une excellente concordance expérimentale. Les différences ne proviennent que des attributions respectives : nous donnons une attribution aux bandes qui n'en avaient pas, et nous en précisons quelques autres.

Dans la dernière colonne du tableau 1, nous avons indiqué les attributions faites par A. THEORET et coll. (2) à partir des spectres infra rouge des oligoalanines. Des divergences, entre ces auteurs, sur certaines attributions sont à noter, c'est pourquoi nous avons tenter de lever ces ambiguïtés.

### 1°) Vibrations des groupes ioniques

Il existe deux vibreurs ioniques dans chaque dipeptide : le groupe carboxylique  $\text{CO}_2^-$  et le groupe  $\text{NH}_3^+$ , dans les chlorhydrates par contre, seul le groupe  $\text{NH}_3^+$  subsiste, le carboxyle étant remplacé par la fonction acide organique  $\text{CO}_2\text{H}$ , dans cette forme les bandes dues au vibreur  $\text{CO}_2^-$  doivent disparaître. Par ailleurs nous avons vu (3) qu'en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$ , les fréquences des bandes d'absorption des vibreurs  $\text{CO}_2^-$  dépendaient de la nature de l'acide aminé sur lequel était fixé le groupe carboxylique. C'est une conclusion qui pourra être étendue à la diffusion Raman des dipeptides solides comme nous allons le voir.

Le groupe  $\text{CO}_2^-$  possède deux vibrations de valence :  $\nu_a$  vibration de valence asymétrique dont la bande correspondante forte en infrarouge et faible en Raman est située dans la région de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s$  vibration de valence symétrique qui apparaît, forte en Raman et moyenne en Infra rouge, située dans la région  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation sont : soit dans le plan  $\delta$  (ciseau) situées dans la région de  $800 \text{ cm}^{-1}$ , les vibrations de déformation W (balancement) dans la région  $700 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la rotation r (rotation dans le plan).

Pour le groupe  $\text{NH}_3^+$  les vibrations de valence se trouvent dans la zone de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , nous ne considérerons donc ici que les vibrations de déformation puisque nous examinons seulement la zone  $1800-100 \text{ cm}^{-1}$ . Le groupe  $\text{NH}_3^+$  possède normalement trois vibrations de déformation d'angle, deux vibrations de balancement "rocking" et une vibration de torsion du groupe  $\text{NH}_3^+$  par rapport à la liaison  $\text{-C-NH}_3^+$ ; ces vibrations se réduisent d'ailleurs à deux vibrations de déformation et une de balancement si la molécule possède un axe ternaire de symétrie, ce qui n'est pas le cas ici. De l'examen comparatif des tableaux 2 et 3 nous concluons que :

- a) La vibration  $\nu_s$  de  $\text{CO}_2^-$  intense en Raman se trouve à  $1405 \text{ cm}^{-1}$  pour le groupe alanine et à  $1395 \text{ cm}^{-1}$  pour le groupe glycine ; soit exactement à la même fréquence que dans les spectres infrarouge des solutions dans  $\text{D}_2\text{O}$  (3).
- b) La vibration de  $\nu_a$  de  $\text{CO}_2^-$  faible en Raman qui voit sa fréquence légèrement abaissée par deutériation, se situe à  $1605 \text{ cm}^{-1}$  pour le groupe alanine s'abaissant à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  par deutériation et à  $1630-1635 \text{ cm}^{-1}$  pour le groupe glycine s'abaissant à  $1575-1590 \text{ cm}^{-1}$  par deutériation.

Ces bandes  $\nu_a$  et  $\nu_s$  disparaissent d'ailleurs dans les chlorhydrates.

- c) Les vibrations de déformation  $\delta\text{CO}_2^-$  et  $\text{WCO}_2^-$  faibles en Raman, se trouvent d'autre part dans des zones de vibrations complexes comprenant les vibrations Amide IV, V et VI. L'examen des tableaux 2 et 3 de la même façon nous permet de fixer  $\delta\text{CO}_2^-$  respectivement à  $800 \text{ cm}^{-1}$  pour l'alanine et à  $734/725 \text{ cm}^{-1}$  pour la glycine ; il est possible de localiser  $\text{WCO}_2^-$  à  $680 \text{ cm}^{-1}$  pour l'alanine et  $590 \text{ cm}^{-1}$  pour la glycine.
- Le vibreur  $\text{NH}_3^+$  se trouve présent dans deux formes peptidiques: la forme zwitterion et la forme chlorhydrate ; les fréquences de ces vibrations seront divisées par un facteur d'environ 1,33 lors de la deutériation ; ce sont ces remarques qui guideront notre choix pour les attributions.

Nous trouvons donc  $\delta\text{NH}_3^+$  à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  pour l'alanine ( $\text{Ala}_2$  et glycyl) cette vibration apparait à  $1190 \text{ cm}^{-1}$  dans les produits deutériés, dans le chlorhydrate elle se situe à  $1602 \text{ cm}^{-1}$  et descend à  $1190 \text{ cm}^{-1}$  dans le produit deutérié comme le montre le tableau 4. Pour la glycine le phénomène



est plus complexe. En effet, dans la zone  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$  Alagly et glyala ne présentent qu'une bande attribuable à l'une de ces vibrations, la bande de fréquence supérieure  $1680/1675$  étant la vibration Amide I et la bande inférieure  $1520/1568$  étant due à la vibration Amide II ; nous avons attribué dans le tableau 2 la bande à  $1635\text{ cm}^{-1}$  de Alagly à  $\delta\text{NH}_3^+$  et dans le tableau 3 cette même bande est attribuée à  $\nu_a\text{CO}_2^-$  par conséquent pour glyala ces deux bandes sont probablement confondues, ce qui entraîne pour la vibration  $\delta\text{NH}_3^+$  du groupe glycyI une fréquence située à  $1605\text{ cm}^{-1}$ , c'est d'ailleurs une bande que nous retrouvons dans  $\text{gly}_2\text{HCl}$  et qui ne peut pas être attribuée à  $\nu\text{CO}_2^-$ . Par contre nous ne trouvons pas de bande à cette fréquence dans le spectre Raman de la diglycine, alors que nous en observons une dans le spectre infrarouge ; mais nous verrons par ailleurs que la diglycine ne se présente jamais de façon aussi simple que les autres dipeptides. Par contre nous retrouvons pour la diglycine une bande à  $1505\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît complètement par deutériation et qui est attribuable à  $\delta\text{NH}_3^+$ , de même que la bande à  $1480\text{ cm}^{-1}$  du chlorhydrate de diglycine qui descend à  $1115\text{ cm}^{-1}$  par deutériation (voir tableau 5). L'autre bande de déformation attribuable à  $\delta_s$  très intense en Raman est repérée dans les dipeptides dans la région de  $1250\text{ cm}^{-1}$  où elle est combinée à la vibration amide III. Les autres bandes de balancement dites "rocking" de  $\text{NH}_3^+$ , se trouvent à  $1115$  et  $1012$  pour  $\text{Ala}_2$ ,  $1133/1123$  pour  $\text{gly}_2$ , et  $1135/1115$  pour le chlorhydrate de diglycine, l'autre bande correspondant à la deuxième vibration de balancement étant à  $1012$  pour  $\text{Ala}_2$  ne peut être décelée à cause de la forte bande due à la vibration C-C du squelette, il est cependant probable qu'elle est confondue avec la bande à  $1012\text{ cm}^{-1}$ , car dans le spectre infrarouge une bande existe à  $1004\text{ cm}^{-1}$  qui ne peut pas être attribuée à une vibration C-C non active en absorption ; elle disparaît d'ailleurs par deutériation et se retrouve à  $780\text{ cm}^{-1}$ .

### Vibrateurs CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>

De même la comparaison des spectres Raman de Ala<sub>2</sub>, Alagly, glyala va nous permettre de préciser certaines attributions relatives aux vibrations de déformation des groupes CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et des vibrations de valence C-C ou C-N.

C'est ainsi que nous trouvons la bande caractéristique des vibrations  $\delta_a$  du groupe méthyle à une fréquence fixe quelque soit le dipeptide considéré (voir tableau 2), cette valeur est comprise entre 1455 cm<sup>-1</sup> et 1460 cm<sup>-1</sup>. Une seule bande apparaît dans le spectre de la dialanine et de son chlorhydrate qui possèdent cependant chacun deux vibrateurs CH<sub>3</sub>, alors que dans les produits deutériés sur l'azote, nous repérons deux bandes à 1470 et 1438 cm<sup>-1</sup> pour Ala<sub>2</sub>(D) et 1460 et 1442 cm<sup>-1</sup> pour le chlorhydrate deutérié comme dans les spectres infrarouges dans D<sub>2</sub>O (3). Par contre pour la vibration  $\delta_s$  de CH<sub>3</sub> nous trouvons deux bandes dans la dialanine et une seule dans Alagly et glyala, ceci nous permet de préciser que  $\delta_s$  C<sup>2</sup>H<sub>3</sub> se situe à 1370 cm<sup>-1</sup> et  $\delta_s$  C<sup>1</sup>H<sub>3</sub> à 1335 cm<sup>-1</sup>. SUTTON et KOENIG (1) n'avaient pas attribué la bande à 1338 cm<sup>-1</sup>, quant à THEORET et coll. (2), ils l'attribuaient à  $\delta$ CH. Pour le groupe CH, une seule vibration de déformation est attendue dans cette zone tous les auteurs l'attribuent à la bande située à 1320 cm<sup>-1</sup>. Cependant il existe deux vibrateurs CH dans la dialanine et dans le chlorhydrate de dialanine, c'est pourquoi nous attribuons la bande à 1254 cm<sup>-1</sup> de Ala<sub>2</sub> qui subsiste dans le produit deutérié et dans le chlorhydrate à la vibration  $\delta$ C<sup>1</sup>H, la bande à 1320 cm<sup>-1</sup> à  $\delta$ C<sup>2</sup>H.

Les mouvements de balancement de CH<sub>3</sub> : rCH<sub>3</sub> donnent naissance à des bandes situées dans la zone 1100-1150 cm<sup>-1</sup> et dans la zone 1000 cm<sup>-1</sup>. D'après le tableau 2 nous attribuerons la bande située à 1150 cm<sup>-1</sup> au vibrateur C<sup>2</sup>H<sub>3</sub> et la

bande à  $1115 \text{ cm}^{-1}$  à  $\text{C}^1\text{H}_3$ . L'autre vibration de balancement étant située à  $955 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibreurs  $\text{CH}_2$  présents dans la glycine se caractérisent par les trois vibrations de déformation  $\delta\text{CH}_2$ ,  $\text{WCH}_2$ ,  $\text{rCH}_2$  et la torsion  $\text{tCH}_2$ .

La diglycine et le chlorhydrate de diglycine possédant deux vibreurs  $\text{CH}_2$ , présentent deux bandes de vibrations  $\delta\text{CH}_2$  :  $\delta\text{C}^1\text{H}_2$  à  $1445/1450 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta\text{C}^2\text{H}_2$  à  $1410/1515 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 3).

De même nous repérons deux bandes pour la vibration  $\text{WCH}_2$ ,  $\text{WC}^1\text{H}_2$  à  $1340 \text{ cm}^{-1}$  et  $\text{WC}^2\text{H}_2$  à  $1315 \text{ cm}^{-1}$ .

La dernière vibration de déformation est plus difficile à repérer sauf dans  $\text{gly}_2\text{HCl}$  et  $\text{gly}_2(\text{D})$ . Dans  $\text{gly}_2(\text{D})$  nous trouvons deux bandes l'une à  $1284 \text{ cm}^{-1}$ , également visible dans  $\text{gly}_2\text{HCl}$ , et l'autre à  $1245 \text{ cm}^{-1}$  toutes les deux attribuables à  $\text{tCH}_2$  et qui sont dans  $\text{gly}_2$  confondues avec les bandes Amide III à  $1251$  et  $1240 \text{ cm}^{-1}$ .

Les  $\text{rCH}_2$  qui se situent aux environs de  $900 \text{ cm}^{-1}$  sont confondues avec les vibrations  $\nu$  de C-C très fortes en Raman.

#### Vibrations Amide I

Les vibrations Amide I qui se trouvent dans la zone  $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$  sont dues pour environ 80 % à la vibration de valence du  $\text{C}=\text{O}$  peptidique, dans le cas des dipeptides un seul groupe peptidique étant présent dans la molécule l'attribution de la vibration Amide I est aisée, elle correspond à un vibreur peptidique  $\text{C}=\text{O}$  non engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire, le tableau 2 montre que pour les dipeptides étudiés cette vibration se trouve vers

1680  $\text{cm}^{-1}$  cette fréquence ne bouge pas en passant du zwitterion au chlorhydrate (1682  $\text{cm}^{-1}$  pour Ala<sub>2</sub> et 1680  $\text{cm}^{-1}$  pour le chlorhydrate de Ala<sub>2</sub>) mais elle subit un léger abaissement lors de la deutériation (1682 pour Ala<sub>2</sub> et 1665  $\text{cm}^{-1}$  pour Ala<sub>2</sub>(D), 1680 pour Alagly et 1674 Alagly(D).

Nous relevons une anomalie importante pour la diglycine (voir tableau 3) où nous trouvons deux bandes dans la zone considérée attribuables à une vibration Amide I, une bande faible à 1685  $\text{cm}^{-1}$  et une plus intense à 1647  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la diglycine deutériée une seule bande reste visible à 1635  $\text{cm}^{-1}$ , par contre dans le chlorhydrate de diglycine il n'existe qu'une seule bande à 1670  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à la vibration Amide I, cette dernière s'abaisse à 1662  $\text{cm}^{-1}$  lors de la deutériation. Nous constatons donc que sous forme de zwitterion la diglycine présente deux vibrateurs C=O peptidiques différents. L'un de ces C=O possède une fréquence Amide I de 1685  $\text{cm}^{-1}$ , située dans la même région que les vibrateurs C=O de tous les autres dipeptides de la série, l'autre vibrateur C=O a une fréquence Amide I (1647  $\text{cm}^{-1}$ ) beaucoup plus basse que celle des vibrateurs C=O libre, nous constatons la même anomalie dans le spectre infrarouge de la diglycine solide. Une fréquence Amide I aussi basse que 1647  $\text{cm}^{-1}$  ne peut s'expliquer que par la présence d'une forte liaison hydrogène sur le C=O peptidique d'où l'hypothèse d'une molécule dimérisée, dont les deux groupes -CO-NH- seraient dans un même plan facilitant de la sorte la formation d'une liaison hydrogène privilégiée entre le C=O et le NH situés en vis-à-vis dans ce plan, cette structure se déduit logiquement de la structure proposée pour les oligopeptides homogènes (4) qui nous a permis d'expliquer le spectre Raman de ces produits. Le tableau 6 rassemble les résultats expérimentaux pour les dipeptides étudiés.

### Vibrations Amide II

Ces vibrations sont peu intenses en diffusion Raman tout du moins pour les produits hydrogénés, car les produits deutériés présentent des bandes relativement intenses. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 7. Nous notons la présence de deux faibles bandes Amide II dans le cas de la diglycine hydrogénée qui semblent correspondre aux deux bandes Amide I déjà citées.

### Vibrations Amide III

Ces vibrations Amide III sont intenses en diffusion, elles se situent entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'après les calculs de MIYAZAWA (5) et mettent en jeu le mouvement de déformation hors du plan du vibreur NH pour 29 % environ et la vibration de valence C-N pour 35 % environ. Elles sont donc largement influencées par la présence des différentes liaisons hydrogène. Le tableau 8 rassemble les fréquences des vibrations Amide III des dipeptides étudiés. Nous remarquons que la diglycine présente deux bandes Amide III comme pour les autres vibrations caractérisant la fonction peptidique ce qui tend bien à confirmer la proposition de structure précédente.

Il faut remarquer que ces bandes, toutes situées entre  $1260$  et  $1240\text{ cm}^{-1}$ , sont très intenses ; c'est pourquoi nous les attribuons également à la vibration de déformation  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ ,

il s'en suit que lors de la deutériation deux bandes distinctes doivent apparaître, l'une correspondant à la vibration  $\delta_s\text{ND}_3^+$  et l'autre à la vibration Amide III du groupe -COND-. C'est bien ce qui se produit, sauf pour les chlorures dont les  $\delta_s\text{NH}_3^+$  apparaissent à des fréquences plus élevées aux environs de  $1480\text{ cm}^{-1}$  ; d'ailleurs dans ce cas la bande Amide III est beaucoup moins intense que celle du zwitterion correspondant (voir figure 18). Nous consta-

tons que les rapports isotopiques de fréquence  $\rho$  pour les bandes Amide III sont tous voisins de 1,2 alors que pour la vibration  $\text{NH}_3^+$  ce rapport est égal à 1,33.

#### Vibrations Amide V, IV et VI

La vibration Amide V qui fait surtout intervenir le déplacement hors du plan du vibreur NH, est fortement influencée par la liaison hydrogène qui peut exister, par deutériation elle se déplace vers les basses fréquences. Pour les dipeptides où il n'existe pas de liaison hydrogène intramoléculaire cette vibration se trouve dans la zone des  $750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $730 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Ala}_2$  (tableau 1) et entre  $770$  et  $730 \text{ cm}^{-1}$  pour les autres dipeptides (tableau 2), par deutériation la bande de  $730 \text{ cm}^{-1}$  de la dialanine passe à  $580 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations Amide IV et VI qui font intervenir les déformations hors du plan et dans le plan du vibreur C=O sont peu influencées par la deutériation, elles sont situées dans la zone  $680-650$  et  $550-590 \text{ cm}^{-1}$  comme l'indique le tableau 2, elles sont très mélangées entre elles et également souvent confondues avec les vibrations  $\gamma\text{CO}_2^-$ .

#### Vibrations du squelette

Dans la région  $1100 \text{ cm}^{-1}/800 \text{ cm}^{-1}$  se situent les vibrations de valence C-N (non peptidiques) et les vibrations C-C. C'est une région complexe, mais qui présente en Raman des bandes intenses étroites bien définies et qui n'ont pas été attribuées par SUTTON et KOENIG comme nous pouvons le constater sur le tableau 1 ; les attributions de THEORET et coll. (2) sont d'ailleurs tout aussi imprécises.

La comparaison des spectres Raman des différents dipeptides que nous avons étudiés, va nous permettre d'ana-

lyser avec plus de précision ces attributions. Le tableau 2 nous permet de faire la différence entre les vibrations de valence N-C et C-C des deux extrémités de la chaîne. La bande la plus intense sera attribuée à la vibration  $\nu_s$  C-C-C dans la dialanine, les deux vibrations  $\nu_s$  C-C<sup>1</sup>-C et  $\nu_s$  C-C<sup>2</sup>-C étant confondues dans ce cas. Elle se trouve à 885 cm<sup>-1</sup> dans Ala<sub>2</sub> et Ala<sub>2</sub>HCl ; par deutération elle descend à 882 cm<sup>-1</sup>. Les deux bandes qui l'entourent à 910 cm<sup>-1</sup> et 850 cm<sup>-1</sup> seront attribuées aux vibrations antisymétriques  $\nu_a$  C-C<sup>1</sup>-C et  $\nu_a$  C-C<sup>2</sup>-C comme le montrent les tableaux 1 et 12.

Pour les vibrations  $\nu N^1-C^1$  et  $\nu N^2-C^2$  nous les trouvons aussi à 1048 cm<sup>-1</sup> et 1095 cm<sup>-1</sup>.

Dans le cas de la d.glycine (tableau 3) nous retrouvons exactement les mêmes valeurs pour  $\nu N^1-C^1$  et  $\nu N^2-C^2$  ; par contre les vibrations C-C sont plus complexes et dépendent de la conformation moléculaire : le spectre du chlorhydrate dans cette région est très différent de celui de la diglycine comme le montrent les figures 7 et 8 et d'autre part nous verrons également une différence notable entre les spectres de la diglycine solide (fig. 7 et 8) et les spectres des solutions aqueuses de diglycine (fig. 13 et 14). Nous attribuerons donc provisoirement la vibration  $\nu C^1-C^1$  à la bande située à 911 cm<sup>-1</sup> dans gly<sub>2</sub> et 912 dans glyala, et la bande à 1010 de gly<sub>2</sub> et Alagly à la vibration  $\nu C^2-C^2$ .

## DISCUSSION

Dans les tableaux 1, 4, 5, 9, 10 et 11, sont répertoriées les bandes de diffusion Raman des dipeptides suivants : Ala<sub>2</sub>, Ala<sub>2</sub>(D), Ala<sub>2</sub>-HCl et Ala<sub>2</sub>DCl, gly<sub>2</sub> et gly<sub>2</sub>(D), gly<sub>2</sub> HCl et gly<sub>2</sub> DCl, Alagly et Alagly(D), et gly Ala et les attributions que nous proposons. Par ailleurs les tableaux 1, 5 et 9 rappellent les attributions faites par différents auteurs pour la dialanine, la diglycine et le chlorhydrate de diglycine.

A partir du tableau 1 nous constatons un accord très bon entre nos attributions et celles de SUTTON et KOENIG (1) à l'exception de l'attribution des bandes à  $1287\text{ cm}^{-1}$  et  $1055\text{ cm}^{-1}$ . En effet SUTTON et KOENIG attribuent à la vibration Amide III deux bandes l'une à  $1287\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $1265\text{ cm}^{-1}$ , où la dialanine ne possédant qu'un seul groupe peptidique ne devrait logiquement posséder qu'une bande Amide III qui doit être déplacée vers les basses fréquences par deutériation ; c'est bien ce que nous constatons : seule la bande à  $1260\text{ cm}^{-1}$  disparaît, la bande à  $1284\text{ cm}^{-1}$  restant inchangée, ce qui nous permet de réfuter les attributions proposées par SUTTON et KOENIG pour la bande à  $1284\text{ cm}^{-1}$ . Par contre nous ne sommes pas d'accord pour attribuer la bande à  $1260\text{ cm}^{-1}$  à la seule vibration  $\delta_s \text{N} \vdots_3^+$  comme le proposent THEORET et coll (2) car cette bande est très intense, l'une des plus intenses du spectre Raman, ce qui n'est généralement pas le cas des bandes  $\delta$  déformation en diffusion Raman, par contre la vibration Amide III est intense en Raman, et doit se situer dans cette région, et d'autre part nous ne pouvons pas non plus accepter l'attribution de THEORET et coll (2) de cette vibration Amide III à  $1405$ , car cette bande de  $1405\text{ cm}^{-1}$  très intense en Raman, reste inchangée lors de la deutériation. C'est pourquoi nous attribuons la bande à  $1260\text{ cm}^{-1}$  dans les dipeptides à au moins deux vibrations principales : Amide III et  $\delta_s \text{NH}_3^+$ . Un deuxième point de désaccord avec SUTTON et KOENIG existe pour l'attribution de la bande à  $1055/1048\text{ cm}^{-1}$ , nous avons vu que dans la série des oligoalanines l'intensité de cette bande diminue avec la longueur de la chaîne, c'est pourquoi nous ne pouvons l'attribuer qu'à une vibration de bout de chaîne. De même la bande à  $1115/1125\text{ cm}^{-1}$  attribuée par SUTTON et KOENIG (1) et THEORET et coll (2) au mouvement  $r \text{HN}_3^+$  ne disparaît pas complètement par deutériation, il reste une bande à  $1108\text{ cm}^{-1}$  et il apparaît une bande à  $820\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à  $r \text{ND}_3^+$ , comme cette bande diminue également d'intensité quand la longueur de la chaîne augmente, nous l'attribuons à la fois à  $r \text{NH}_3^+$  et  $r \text{C}^1\text{H}_3$ .



La désaccord avec les attributions de THEORET et coll (2) est beaucoup plus important peut-être parce que leurs attributions sont faites à partir des seuls spectres infrarouges, mais comme nous l'avons vu, nous ne pouvons accepter les attributions de  $\delta_d \text{NH}_3^+$  à  $1605 \text{ cm}^{-1}$  ni celles de  $\nu_a \text{CO}_2^-$  à  $1560 \text{ cm}^{-1}$  et encore moins celles de la vibration Amide III à  $1400$  de même pour la bande à  $1012 \text{ cm}^{-1}$  qui disparaît par deutériation et dont l'intensité diminue beaucoup quand la longueur de la chaîne croît, elle ne peut pas être attribuée à un mouvement de déformation de  $\text{CH}_2$ .

Pour la diglycine nous n'avons que très peu de désaccord avec les attributions de THEORET et coll (2) et DESTRADE et coll (3) si ce n'est de nouveau la vibration due à  $\delta_d \text{NH}_3^+$  que nous attribuons à la bande à  $1505 \text{ cm}^{-1}$  laquelle n'a pas été attribuée par les auteurs précédents et qui correspond d'ailleurs aux calculs de S. SUZUKI et coll (7) pour la glycine. Quant à la vibration Amide III que nous trouvons dans la région  $1250 \text{ cm}^{-1}$  nous avons déjà vu que pour tous les autres dipeptides, elle se superpose à la vibration  $r \text{NH}_3^+$ , et dans le cas de la diglycine à  $t$  de  $\text{CH}_2$  si bien que lors de la deutériation nous devons retrouver les bandes relatives aux mouvements de  $\text{CH}_2$  dans la même région : ce sont les bandes à  $1284$  et  $1245 \text{ cm}^{-1}$ , la bande due à  $r \text{NH}_3^+$  passant à  $928 \text{ cm}^{-1}$  et les vibrations Amide III se retrouvent à  $1112 \text{ cm}^{-1}$  et  $1023 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ETUDE DES DIPEPTIDES EN SOLUTION AQUEUSE

Le spectre Raman de la dialanine en solution dans l'eau distillée est reproduit sur la figure 11, en polarisation verticale et en polarisation horizontale. Le tableau 12 rassemble les résultats ainsi obtenus à l'état solide et en solution aqueuse, nous voyons qu'ils concordent bien et la mesure de la polarisation des bandes en solution est en bon accord avec les attributions faites

sur le solide. En particulier l'étude des facteurs de polarisation nous permet de confirmer certaines attributions. Par exemple : nous voyons que la bande la plus intense à  $880 \text{ cm}^{-1}$  est entièrement polarisée d'où son attribution à  $\nu_s$  C-C-C, les deux bandes l'entourant étant elles non polarisées, vont donc correspondre aux mouvements antisymétriques.

Pour la diglycine, les phénomènes sont plus complexes. Les spectres de la figure 7 (diglycine solide) et de la figure 13 (solution de diglycine dans l'eau) présentent de grandes différences dans la zone  $850-1000 \text{ cm}^{-1}$  qui est la zone correspondant aux vibrations C-C du squelette, qui sont les plus intenses en Raman.

Des constatations équivalentes peuvent être faites sur les spectres de la diglycine deutériée solide et dans  $\text{D}_2\text{O}$  (fig. 9 et 14). Les changements de structure sont là aussi visibles: en effet la bande Amide I située à  $1635 \text{ cm}^{-1}$  dans le solide se retrouve à  $1675 \text{ cm}^{-1}$  dans la solution, il semble bien qu'il y ait eu rupture d'une liaison hydrogène forte lors de la dissolution.

Par contre si nous comparons les spectres des chlorhydrates solides et dissouts dans l'eau ou dans l'eau lourde (fig. 8, 16 et fig. 9 et 17), nous ne voyons pas de différences importantes en dehors de l'élargissement des bandes en solution, les bandes les plus intenses correspondant aux vibrations  $\nu$  C-C, à  $871 \text{ cm}^{-1}$  dans le produit hydrogéné sont inchangées, ces bandes se retrouvent dans les produits deutériés à  $855$  et  $860 \text{ cm}^{-1}$ , la bande la plus intense des produits deutériés située à  $1008 \text{ cm}^{-1}$ , que nous attribuons à la vibration Amide III, et  $\nu \text{ N}^1\text{-C}^1$  est la même dans le solide et dans la solution.

Les spectres Raman des sels de sodium de la diglycine confirment bien les résultats, déjà obtenus en infrarouge (3) quant au changement de structure des peptides en milieu

alcalin, nous trouvons la bande Amide I à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  soit de  $40 \text{ cm}^{-1}$  inférieure aux bandes Amide I des formes zwitterion et chlorhydrates en solution (voir tableaux 14 et 15).

Toutes ces observations nous suggèrent de prévoir des études complémentaires sur les solutions aqueuses de diglycine et de ses dérivés.

#### CONCLUSION

L'étude expérimentale des spectres Raman des dipeptides homogènes et hétérogènes, de la glycine et de l'alanine nous a permis de lever certaines ambiguïtés dans les attributions des différents auteurs. D'autre part l'étude des spectres Raman des dipeptides hétérogènes Alanylglycine et glycyalalanine nous a permis de mettre en évidence le repérage des vibrateurs,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  selon leur position dans le squelette peptidique. Nous voyons que les fréquences des vibrateurs ioniques des bouts de chaîne  $-\text{CO}_2^-$  et  $\text{NH}_3^+$  sont caractéristiques du seul carbone terminal qui les porte.

L'étude des solutions aqueuses nous a permis de mettre en évidence le changement de structure important de la diglycine dissoute et de voir que ce changement a une influence très grande sur les vibrations C-C, ce que nous ne pouvons pas étudier par infrarouge.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. SUTTON, J.L. KOENIG    Biopolymers 9 (1970) 615
- 2) A. THEORET, Y. GRENIÉ et C. GARRIGOU-LAGRANGE.  
J Chim. Phy. 55 (1969) 1196.
- 3) S. BLANCHARD                J Molecular Structure 38 (1977) 51
- 4) S. BLANCHARD                Rapport C.E.A. R 4841
- 5) T. MIYAZAWA, K. FUKUSHIMA, S. SUGANO, Y. MASUDA  
Conformation of Biopolymers  
G.N. RAMACHANDRAN Ac. Press London N.Y. 1967 p.157
- 6) C. DESTRADE, E. DUPART, M. JOUSSOT-DUBIEN, C. GARRIGOU-LAGRANGE.  
Can. J. Chem. 52 (1974) 2590.
- 7) S. SUZUKI, T. SHIMANOUCI et M. TSUBOI  
Spect. Acta 19 (1963) 1195.

*Manuscrit reçu le 8.7.77*

TABLEAU 1

Fréquences de vibrations Raman de la dialanine solide relevées par SUTTON et KOENING (1) et par nous-mêmes ainsi que les attributions respectives dans les colonnes 1 et 3 dans la 4ème colonne les attributions proposées par Theoret et Coll. (2)

Attribution S.K. (1)	et leurs observations	Nos observations	NOE Attributions	THEORET (2)
Amide I	1681	1682	Amide I	Amide I
$\delta_a \text{NH}_3^+$	1635	1630	$\delta_a \text{NH}_3^+$	
$\nu_a \text{CO}_2^-$	1606	1605	$\nu_a \text{CO}_2^-$	$\delta_d \text{NH}_3$
Amide II	1560	1555	Amide II	$\nu_a \text{CO}_2^-$
$\delta_a (\text{CH}_3)$	1459	1457	$\delta_a \text{CH}_3$	
$\nu_s (\text{CO}_2^-)$	1401	1405	$\nu_s \text{CO}_2^-$	$\delta \text{CH} + \text{Amide III}$
$\delta_s (\text{CH}_3)$	1372	1370	$\delta_s \text{C}^2\text{H}_3$	$\delta \text{CH}_3$
	1338	1335	$\delta_s \text{C}^1\text{H}_3$	}
$\delta \text{CH}$	1324	1320	$\delta_s \text{C}^2\text{H}$	
Amide III	{ 1287	1284	$\delta \text{C}'\text{H}$	}
	{ 1265	1260	Amide III + $\delta_s \text{NH}_3$	
$\delta_r (\text{CH}_3)$	1155	1150	$r \text{C}^2\text{H}_3$	squelette
$\gamma_r \text{NH}_3^+$	1125	1115	$r \text{NH}_3^+ + r \text{C}^1\text{H}_3$	$r \text{NH}_3$
	1101	1091	$\nu \text{N}^2-\text{C}^2\alpha$	
$\nu \text{C}^\alpha-\text{CH}_3$	1055	1048	$\nu \text{N}^1-\text{C}^1$	squelette
	1018	1012	$r \text{NH}_3^+$	$r \text{CH}_3$
$\gamma_r (\text{CH}_3)_s$	961	955	$r \text{CH}_3^-$	squelette
	913	910	$\nu_a \text{C}^2-\text{C}^2-\text{C}^2$	
	892	885	$\nu_s \text{C}-\text{C}-\text{C}$	
		850	$\nu_a \text{C}^1-\text{G}'-\text{C}^1$	
	807	800	$\delta \text{CO}_2^-$	$\delta \text{CO}_2^-$
	737	730	Amide V	Amide V
Amide IV	{ 686	678	$\nu \text{CO}_2^-$	$\nu \text{CO}_2^-$
	{ 656	648	Amide IV	Amide IV

Tableau 1 (suite)

		610		
	517	550	Amide VI	Amide VI
	474	465	déformation squelette	δ Squelette
	401	395		
	316	330		
	241	295		

TABLEAU 2

Fréquences comparées des vibrations Raman des Solides : Ala<sub>2</sub> Ala<sub>2</sub> HCl, Ala Gly, Gly Ala et Ala<sub>2</sub> (D) et nos attributions colonne 1.

	Ala <sub>2</sub>	Ala <sub>2</sub> HCl	Ala Gly	Gly Ala	Ala <sub>2</sub> (D)
$\nu_{\text{C}} = \text{O}$		1730			
Amide I	1682 1660	1680	1680	1675	1665
$\delta \text{NH}_3^+$	1630	1602	1635		1190
$\nu_{\text{a}} \text{CO}_2^-$	1605			1605	1580
Amide II	1555	1552		1568	1485
		1515	1520		
$\delta_{\text{a}} \text{CH}_3$	1455	1457	1460	1455	1470
			1445	1432	1438
			1415		
$\nu_{\text{s}} \text{CO}_2^-$	1405		1392	1405	1405
		1390		1382	1390
$\delta_{\text{s}} \text{C}^2\text{H}_3$	1370	1375		1365	1370
$\delta_{\text{s}} \text{C}^1\text{H}_3$	1335	1341	1338		1352
$\delta \text{C}^2\text{H}$	1320	1315		1320	1308
$\nu \text{C}^2\text{H}_2$			1315		
$\delta \text{C}^1\text{H}$	1284	1286	1270		1282
Amide III + $\delta \text{NH}_3^+$	1260	1255 1210	1240	1255	1048 945
			1163	1172	
$r \text{C}^2\text{H}_3$	1150	1155		1150	1145
		1125	1130		
$r \text{NH}_3^+ \cdot r \text{C}^1\text{H}$	1115	1111			1108 et 820
$\nu \text{N}^2-\text{C}^2$	1095	1083	1070	1100	1060
$\nu \text{N}^1-\text{C}^1$	1048	1070	1030	1048 faible	1017
				1027	

Tableau 2 (suite)

$r \text{ NH}_3^+$	1012	1010			742
		999	1000		
$r \text{ CH}_3$	955	958			
			920	937	
$\nu_a \text{ C}^2-\text{C}^2-\text{C}^2$	910 ←	915		912	→ 905
$\nu_s \text{ C-C-C}$	885 ←	→ 887 ←			→ 882
$\nu_a \text{ C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1$	850	830	850	862	850
$\delta \text{ CO}_2^-$	800 ←			→ 800 faible	
Amide V	730	749	765	770	580
			725		1 = 1,26
$\omega \text{ CO}_2^-$	678 ←	685		682	→ 680
Amide IV	648		660		625
	610				
Amide VI	550	570	590	564	540
			542		
	465		452		448
	395				390
	370		375	375	365
	330		335	324	310
	295				
			280		



TABLEAU 3

Fréquences comparées des vibrations Raman des Solides : Gly<sub>2</sub>, Gly<sub>2</sub> HCl, Ala Gly, Gly Ala et Gly<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) et nos attributions colonne 1.

ATTRIBUTION	Gly <sub>2</sub>	Gly <sub>2</sub> HCl	Ala Gly	Gly Ala	Gly <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> )
$\nu_{C=O}$		1740			
Amide I	1685		1680		
	1647	1670	1670	1675	1635
$\nu_a CO_2$	1630		1635		
$\delta NH_3^+$		1605		1605	1575
Amide II	1553	1557		1568	1487
	1535		1520		
$\delta NH_3^+$	1505	1480			1470
$\delta CH_3$			1460	1455	
$\delta C^1H_2$	1445	1450	1445	1432	1450
$\delta C^2H_2$	1409	1410	1415		
$\nu_s CO_2$	1398		1392	1405	1405
				1382	
$\omega C^1H_2$			1338	1365	
	1339	1340			1360
$\omega C^2H_2$		1308	1315	1320	1315
	1315				
$\tau CH_2$		1284			1284
			1270		1112
	1251	1262		1255	1245 et 928
	1240		1240		1223
		1210			
				1172	
	1160		1163		1160
				1150	

Tableau 3 (suite)

$\nu \text{NH}_3^+$	1133	1135	1130		865
	1123	1115			
$\nu \text{N}^2\text{-C}^2$	1098 ←	1098		→ 1100	1050 1,046
			1070		
$\nu \text{N}^1\text{C}^1$	1045 ←	1040		→ 1048	1000 1,045
			1030	1027	
$2\text{NH}_3^+ \text{C}^2\text{-C}^2$	1010 ←	1012	→ 1000		790 - 985
C-C	965				928
			920		
$\nu \text{C}^1\text{-C}^1$	911 ←	895		→ 912	
		871	950	862	
Amide V	734 ←		765	→ 770	587
$+\delta \text{CO}_2^-$			725		
	667	690		632	662
		655	660		
$\omega \text{CO}_2^-$	590 ←	590	590	→ 597	
				564	
	537	540	542		535
	455		452		
	397	390			382
			375		
			335		
	318			324	315
	298	295			
			280		

TABLEAU 4

Fréquences comparées et attributions des spectres Raman des chlorhydrates solide de la dialamine.

Attributions	Ala <sub>2</sub> DCl	Ala <sub>2</sub> DCl	$\Delta \nu$	$\rho$
$\nu C = O$	1730	1728	2	
Amide I	1680	1675	5	
$\delta_a NH_3^+$	1602	1190	402	1,34
Amide II	1552	1482	70	1,045
	1515			
$\delta_a CH_3$	1457	1460-1442		
$\delta OH$	1390	1058		1,31
$\delta C^2H_3$	1375	1375		
$\delta C^1H_3$	1341	1352		
$\delta C^2H$	1315	1306		
$\delta C^1H$	1286	1248		
Amide III + $\delta NH_3^+$	1255	1007-942	248-313	1,24-1,33
$\nu C - OH + \delta OH$	1210	902	308	1,32
$r C^2H_3$	1155			
$r NH_3^+$	1125	830		1,35
$r C^1H_3$	1111	1098		
$\nu N^2-C^2$	1083	1080	25	
$\nu N^1 - C^1$	1070	1058		
$r NH_3^+$	1010	750		1,33
	999			
$r CH_3$	958	942		
$\nu_a C^2-C^2-C^2$	915	902	13	
$\nu_s C-C-C$	887	875	12	

Tableau 4 (suite)

$\nu_a \text{C}'-\text{C}'-\text{C}'$	830	830	
Amide V	749	637	1,18
	685	637	
Amide VI	570	550	
		500	
		425	1150
			1125
		356	
		310	
		305	
		262	
		235	

TABLEAU 5

Fréquences comparées des spectres Raman des chlorhydrates Solides de diglycine ainsi que les attributions de Destrad (6) dans la colonne 2 et les nôtres dans la colonne 3.

Gly <sub>2</sub> HCl	Attributions de Destrad et coll. (6)		Gly <sub>2</sub> DCI	$\Delta \nu$	$\rho$
1740	$\nu C = O$	$\nu -C = O$	1740		
1670	Amide I	Amide I	1662	8	
1600		{	1390		1,15
1590	Amide II	$\nu COOH$	1364		1,17
1557		Amide II	1500		
1480	$\delta NH_3$	$\delta_s NH_3$	1115		1,33
1450	$\delta C^1 H_2$	$\delta C^2 H_2$	1450		
1410	$\delta C^2 H_2$	$\delta C^2 H_2$	1415		
1340	$\nu C^2 H_2$	} $\delta OH$	1160		1,15
1308	$\tau C^1 H_2$	} $\nu CH_2$	1130		1,16
1287	Amide III	Amide III	1265		
1262	$\tau C^2 H_2$	Amide III	1008		1,25
1210	$\delta OH$	$COOH \nu C-O + \delta OH$	1052		1,15
1135	$r NH_3$	} $r NH_3$	855		1,33
1115	$r NH_3$	} $r NH_3$	823		1,33
1098	$\nu N^2 C^2$	$\nu N^2 - C^2$	987		1,12
1040	$\nu N^1 C^1$	$\nu N^1 - C^1$	943		1,1
1012	$r C^2 H_2$	$r NH_3^+$	765		1,33
895	$\gamma OH + \nu C^2 C^2$	$\nu C^1 - C^1$	{ 855		
871	$\nu C^1 - C^1$	$\nu C^2 - C^2$	{ 823		
690	$\delta C = O$	$\delta C = O$	655		
655	Amide V	Amide V	483		1,35
590	$\delta (C-C-O)$	$\delta C-C-O$	587		
540	IV et VI	$\gamma C = O + IV et VI$	532		
390			375		
295			285		

TABLEAU 6

Fréquences des vibrations Amide I des différents dipeptides hydrogénés et deutériés.

VIBRATIONS AMIDE I

	H	D	$\Delta \nu$	D <sub>2</sub> O	$\rho$
Ala <sub>2</sub>	1685	1665	- 20		1,012
Ala <sub>2</sub> HCl	1680	1675	- 5		1,003
Ala Gly	1680	1674	- 6		1,003
Gly Ala	1675				
Gly <sub>2</sub>	1685			1675	
	1647	1635	- 8		1,007
Gly <sub>2</sub> HCl	1670	1662	- 8	1680	1,005

TABLEAU 7

Fréquences des vibrations Amide II des différents dipeptides hydrogénés et deutériés.

VIBRATIONS AMIDE II

	H	D	$\Delta \nu$	$\rho$
Ala <sub>2</sub>	1555	1485	- 70	1,047
Ala <sub>2</sub> HCl	1552	1482	- 70	1,047
Ala Gly		1500		
Gly Ala	1568			
Gly <sub>2</sub>	1535			1,037
	1553	1480	67	1,049
Gly <sub>2</sub> HCl	1557	1500	57	1,038

TABLEAU 8

Fréquences des vibrations Amide III des différents dipeptides hydrogénés  
et deutériés.

VIBRATIONS AMIDE III

	H	D	$\rho$	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Ala <sub>2</sub>	1260	1048	1,21	1272	
		945	1,33		
Ala <sub>2</sub> HCl	1255	1007	1,24		
		942	1,33		
Ala Gly	1240	1077	1,15		
		954	1,30		
Gly Ala	1255			pas examiné	(D)
		1245			
		928	1,33		
Gly <sub>2</sub>	1251	1112	1,12	1285	1005
	1240	1023	1,21		
Gly <sub>2</sub> HCl	1262	1008	1,25	1285	1005

TABLEAU 9

Fréquences des vibrations Raman de la diglycine hydrogénée et deutériée à l'état solide ainsi que les différentes attributions faites par Theoret et Coll. (2) Destrade et Coll. (4) et nous-mêmes.

Gly <sub>2</sub>	Attribution Theoret (2)	Destrade et coll. (6)	Nos attributions	Gly <sub>2</sub> (D)
1685	Amide I	Amide I	Amide I	1635
1647				
1630	$\delta$ NH <sub>3</sub>	$\delta$ NH <sub>3</sub>	$\nu$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1575
1553	Amide II		Amide I!	1483 1,05
1535		Amide II		
1505			$\delta$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1170 1,29
1445	$\delta$ CH <sub>2</sub>	$\delta$ CH <sub>2</sub>	3 C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	1450
1409	$\nu$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\nu$ COO <sup>-</sup>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1405
	$\gamma$ CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> III			
1398		W C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	$\nu$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1405
1339	$\gamma$ CH <sub>2</sub>	t C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	1360
1315	t CH <sub>2</sub>	W C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	1315
				1284 (KCH <sub>2</sub> )
1251	$\gamma$ CH <sub>2</sub> + Amide III	Amide III		1245
			Amide III + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1112 1,12
1240		t C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	1245 t CH <sub>2</sub>	1023 1,21
				928 1,34
1160	r NH <sub>3</sub>	r II NH <sub>3</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	1160
1133	r NH <sub>3</sub>	r I NH <sub>3</sub>		865 1,31
1123				
1098		$\nu$ C <sup>2</sup> N <sup>2</sup>	$\nu$ C <sup>2</sup> -N <sup>2</sup>	1050 1,05
1045		$\nu$ C <sup>1</sup> N <sup>1</sup>	$\nu$ C <sup>1</sup> -N <sup>1</sup>	1000
1010	squelette	r C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>2</sup> -C + r NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	985 1,02
				et 790 1,28
965		$\nu$ C <sup>2</sup> C <sup>2</sup>	$\nu$ C-C	928
911		r C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	$\nu$ C <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> + r CH <sub>2</sub>	
734	$\delta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\delta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + $\nu$	Amide V + $\delta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	587 - 700 1,25



Tableau 9 (suite)

667	$\gamma$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$\tau$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	W.CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	662
590	Amide IV	IV et VI		587
537	Amide VI	$\gamma$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> IV et VI		510
455		$\tau$ NH <sub>3</sub>		
397		$\delta$ squelette		383

---

TABLEAU 10

Fréquences des vibrations Raman de l'alanylglycine hydrogénée et deutériée solide et nos attributions.

Nos attributions.	Ala Gly	AG (D)
Amide I	1680	1674
$\nu \text{CO}_2^- +$	1635	{ 1590
$\delta_a \text{NH}_3^+$		{ 1190
Amide II	{ 1520	1477
	{ 1535	
$\delta_a \text{C}^1 \text{H}_3$	1460	1460
$\delta \text{C}^2 \text{H}_2$	1445	1436
N ou $\tau \text{CH}_2$	1415	1419
$\nu_s \text{CO}_2^-$	1392	} large 1392
$\delta \text{C}^1 \text{H}_3$	1338	1370
$\omega \text{C}^2 \text{H}_2$	1315	1318
$\delta \text{C}^1 \text{H} + \tau \text{C}^2 \text{H}_2$	1270	1270
Amide III	1240	{ 1077
$+ \delta_s \text{NH}_3^+$		{ 954
$\tau \text{C}^1 \text{H}_3$	1163	1160
$\tau \text{CH}_3$	{ 1130	{ 1110
$+ \tau \text{NH}_3^+$		{ 855
$\nu \text{N}^2 \text{C}^2$	1070	1054
$\nu \text{N}^1 \text{-C}^1$	1030	954
$\tau \text{NH}_3^+$	1000	754
$\nu \text{C-C} + \tau \text{CH}_3$	920	920
$\nu_s \text{C}^1 \text{-C}^1 \text{-C}^1$	850	825
Amide V	765	586
$\delta \text{CO}_2^-$	725	725
$\tau \text{CO}_2^-$	660	645
Amide IV et VI	590	586
	542	535
	452	437
	376	361
	335	
	310	310
	280	280

TABLEAU 11

Spectre des vibrations Raman de la Glycylalanine solide et leurs attributions.

Attributions	Gly Ala
Amide I	1675
$\nu \text{CO}_2^- + \delta \text{NH}_3^+$	1605
Amide II	1568
$\delta \text{C}^2\text{H}_3$	1455
$\delta \text{C}^1\text{H}_2$	1432
$\nu_s \text{CO}_2^-$	1405
$\nu \text{CH}_2$	1382
$\delta_s \text{C}^2\text{H}_3$	1365
$\delta \text{CH} + \nu \text{C}^1\text{H}_2$	1320
Amide III + $\delta \text{NH}_3^+$	1255
$\tau \text{C}^2\text{H}_3$	1172
$\tau \text{C}^1\text{H}_2$	1150
$\nu - \text{N}^2-\text{C}^2$	1100
$\nu \text{N}^1-\text{C}^1$	1048
$\tau \text{NH}_3^+$	1027
$\tau \text{CH}_3$	937
$\nu_s -\text{C}-\text{C}-\text{C}$	912
$\nu$	862
$\delta \text{CO}_2^-$	801
Amide V	7
$\gamma \text{CO}_2^-$	682
	600
Amide VI	564
	398
	325

ons.

Tableau 11 (suite)

$\nu$ CH <sub>3</sub>	955	16			14/24	0,75	P.P	
$\nu$ C <sup>2</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>2</sup>	910	40	905		<u>920</u>	1	N.P	
$\nu$ C-C-C	885	230	882	96	880		P	
$\nu$ C <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>1</sup>	850	16	850		855		N.P	
$\delta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	800	20	795	11	} large bande			
Amide V	730	16	580	7	} 770		P	
$\nu$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	678	32	680	16	} large bande		P	
Amide IV et VI	648	40	625	32	}			
	610							
	550	26	540			<u>580</u>	1	N.P
Ésquelette	465	53	448	45	450		P	
	395		390					
	370		365		<u>370</u>	1	N.P	
	330		310		340		P	
	295							

TABLEAU 12

Fréquences des vibrations Raman de la dialanine solide hydrogénée et deutériée  
et de la dialanine dissoute dans H<sub>2</sub>O.

Attribution	Ala <sub>2</sub> Solide		Ala <sub>2</sub> (D) Solide		Ala <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O p H 7	
	Fréquence cm <sup>-1</sup>	Intensité	Fréquence cm <sup>-1</sup>	Intensité	Fréquence cm <sup>-1</sup>	ρ
Amide I	1682	92	1665	80		
δ <sub>a</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1630	12	1190			
ν <sub>a</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1605	10	1580	17		
Amide II	1555	10	1485	53		
δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	1457	84	1470		1457 10/13 = 0,77	1
			1438	45		
ν <sub>s</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1405	100	1405	65	1405	40/92 0,55
δ <sub>s</sub> C <sup>2</sup> H <sub>3</sub>	1370	47	1370	8	1370	15/34 0,55
δ <sub>s</sub> C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	1335	14	1352	32	1340	
δ C <sup>2</sup> H	1320	46	1308	31	1322	
δ C <sup>1</sup> H	1284	68	1282	50	} large bande } 1277 34/100	
Amide III	1260	164	1048	30		
+ δ <sub>s</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			945	32		
r C <sup>2</sup> H <sub>3</sub>	1150	36	1145	21	1168	
r C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	1115	44	1108	16	1115	
+ r NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			820	22		
ν N <sup>2</sup> -C <sup>2</sup>	1095	84	1060	60	1100	0,55
					1062	
ν N <sup>1</sup> -C <sup>1</sup>	1048	100	1017	64	1045	0,7 P.P.
r NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1012	54	742	16	1007	1 N.P.

Tableau 12 (suite)

911	922 - F	895	890 ep.
	885 - F	871	870
	850 ep.		
734	742	690	
667		655	660 ep.
590	550	590	
537		540	525
455			
397	390	390	380

TABLEAU 13

Fréquences des vibrations Raman de la diglycine et de son chlorhydrate à l'état solide et en solution aqueuse.

Gly <sub>2</sub>	Gly <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Gly <sub>2</sub> HCl	Gly <sub>2</sub> HCl/H <sub>2</sub> O
		1740	1715
1685	1690		1680
1647		1670	
1630		1605	
1553		1557	
1535			
1505		1480	
1445	1447	1450	1435
	1427		
1409		1410	1405
1398	1400		
1339	}	1340	
1315		1308	
	1282	1284	1272
1251	1250 ep.	1262	1240 ep.
1240		1210	
1160	1150 ep.		
1133		1135	1135
1123	1125	1115	
1098	1100	1098	1100
1045	1045	1040	1040
1010 F	1018 m	1012	1008
965 T F	965 f		

Tableau 13 (suite)

965	965		
911	922		920
	885	895	890 ep
		870	871
	850 ep		
734	742		
		690	
667		655	660 ep
590		590	
537	550	540	525
455			
397	390	390	380
318			
298		295	



TABLEAU 14

Fréquences de vibrations Raman comparées des solutions  
aqueuses de diglycine à différents pH

	Gly <sub>2</sub>	Gly <sub>2</sub> HCl	Gly <sub>2</sub> Na	
Amide I	1690	1680	1645	
$\delta C^1 H_2$	1447	1435	} 1430	
$\delta C^2 H_2$	1427	1405		
$\delta_s CO_2^-$	1400		1400	
W CH <sub>2</sub>	1322		1312	N.P
Amide III + t CH <sub>2</sub>	1282 large	1272	} large bande	1300
	1250 ep.	1240 ep.		
	1125 large	1135	1175	
	1100	1100		
	1045	1040	1032	
	1018	1008		
	965			
$\nu C^2-C^2$	922		920	
		890 ep.		
$\nu C^1-C^1$	885		885	
		870		
	850 ep.			
	742			
		660 ep.		
	550 large	525	520	
	390	380	390	

TABLEAU 15

Fréquences de vibrations Raman comparées des solutions  
dans l'eau lourde de la diglycine à différent pD

	Gly <sub>2</sub>	Gly <sub>2</sub> DC1	Gly <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OD
$\nu$ C = O		1725	
Amide I'	1675	1680	1645
$\nu_a$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1600		1600
Amide II'	1492	1492	1492
$\delta$ C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	1447	1445	
$\delta$ C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	1430	1425	1432
$\nu_s$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1398		1400
	1365		
CH <sub>2</sub>	1317		1320
N CH <sub>2</sub>	1270		1270
$\delta$ ND <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1112	1120	1125
$\nu$ N <sup>2</sup> C <sup>2</sup>	1015	1050	1030
Amide III' + $\nu$ N <sup>1</sup> C <sup>1</sup>	1005	1005	985
			960
$\nu$ C-C	{ 920		920
		862	870
$\tau$ ND <sub>3</sub> <sup>+</sup>	837	835	837

TABLEAU 16

Liste des dipeptides étudiées, et des abréviations  
utilisées.

dialanine : Ala<sub>2</sub>

alanylglycine : Alagly

glycylalanine : gly Ala.

diglycine : gly<sub>2</sub>

dialanine deutériée sur l'azote : Ala<sub>2</sub>(D)

diglycine deutériée sur l'azote : gly<sub>2</sub>(D)

chlorhydrate de dialanine : Ala<sub>2</sub>, HCl

" " deutérié sur l'azote : Ala<sub>2</sub>, DCI

" " diglycine : gly<sub>2</sub>, HCl

" de diglycine deutérié sur l'azote : gly<sub>2</sub>, DCI

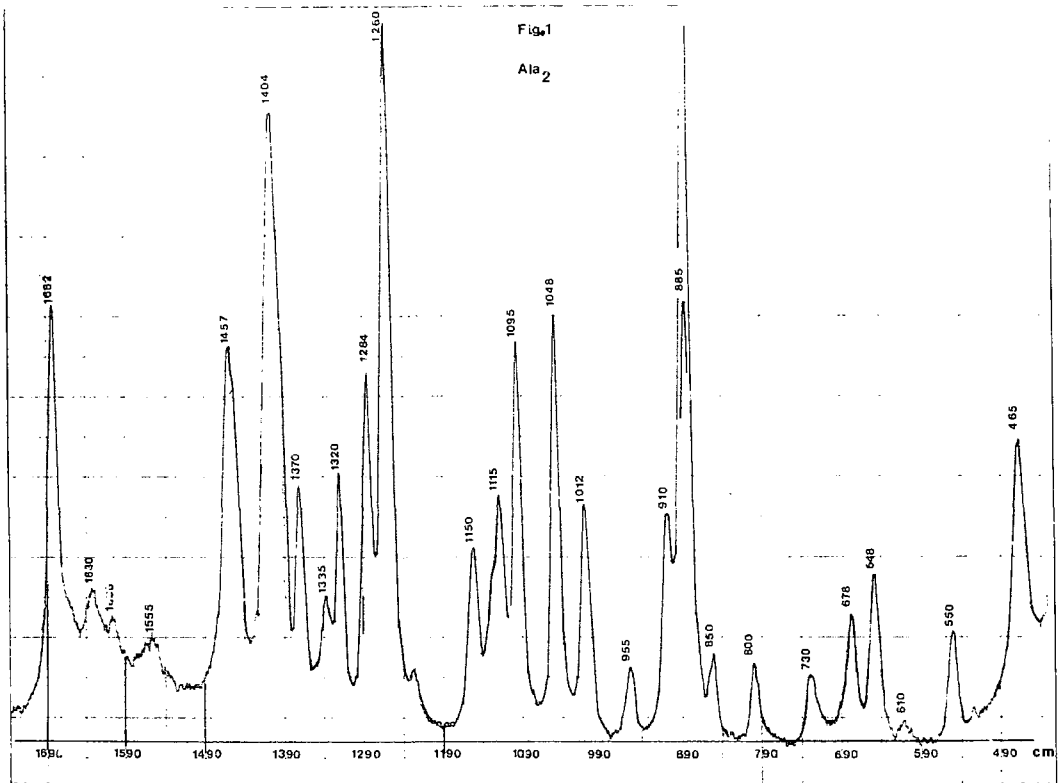


Figure 1 : Spectre Raman entre 1700 et 200 cm<sup>-1</sup> de la dialanine solide.

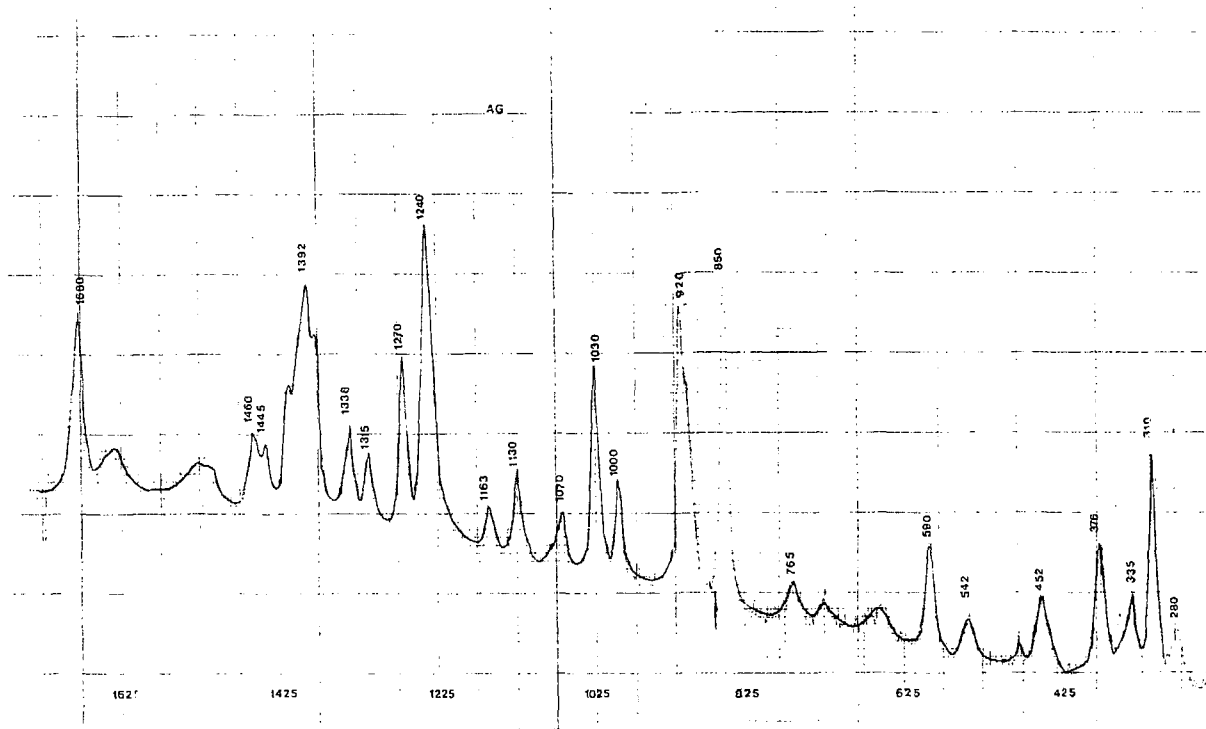


Figure 2 : Spectre Raman entre  $1700$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  de l'alanylglycine solide.

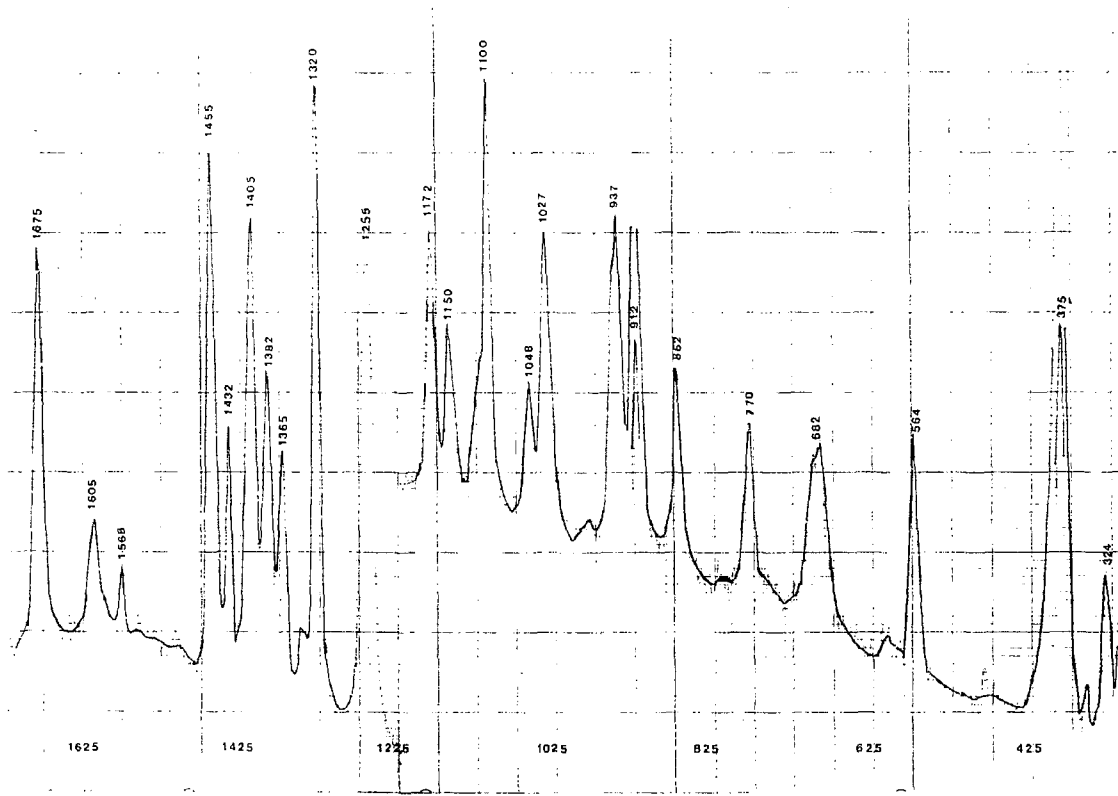


Figure 3 : Spectre Raman entre 1700 et 200  $\text{cm}^{-1}$  de la glycylalanine solide.

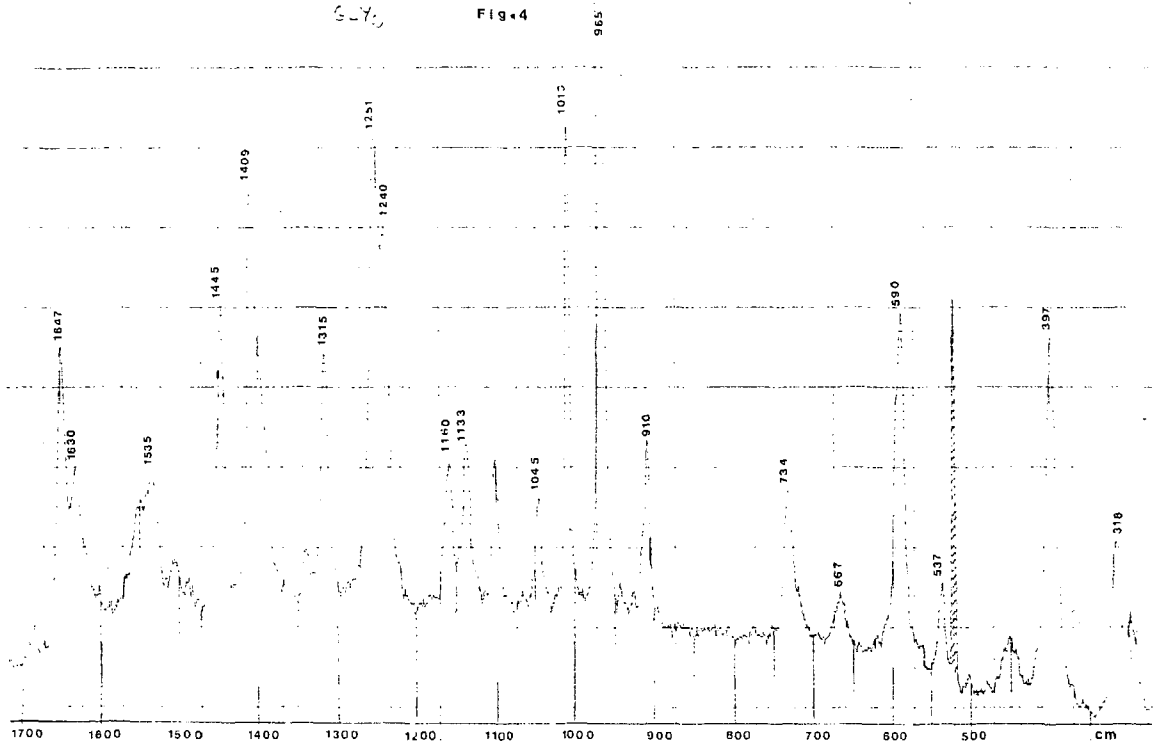


Figure 4 : Spectre Raman entre 1700 et 200  $\text{cm}^{-1}$  de diglycine solide.



Figure 5 : Spectre Raman entre 1700 et 200  $\text{cm}^{-1}$  de dialanine deutérié solide.



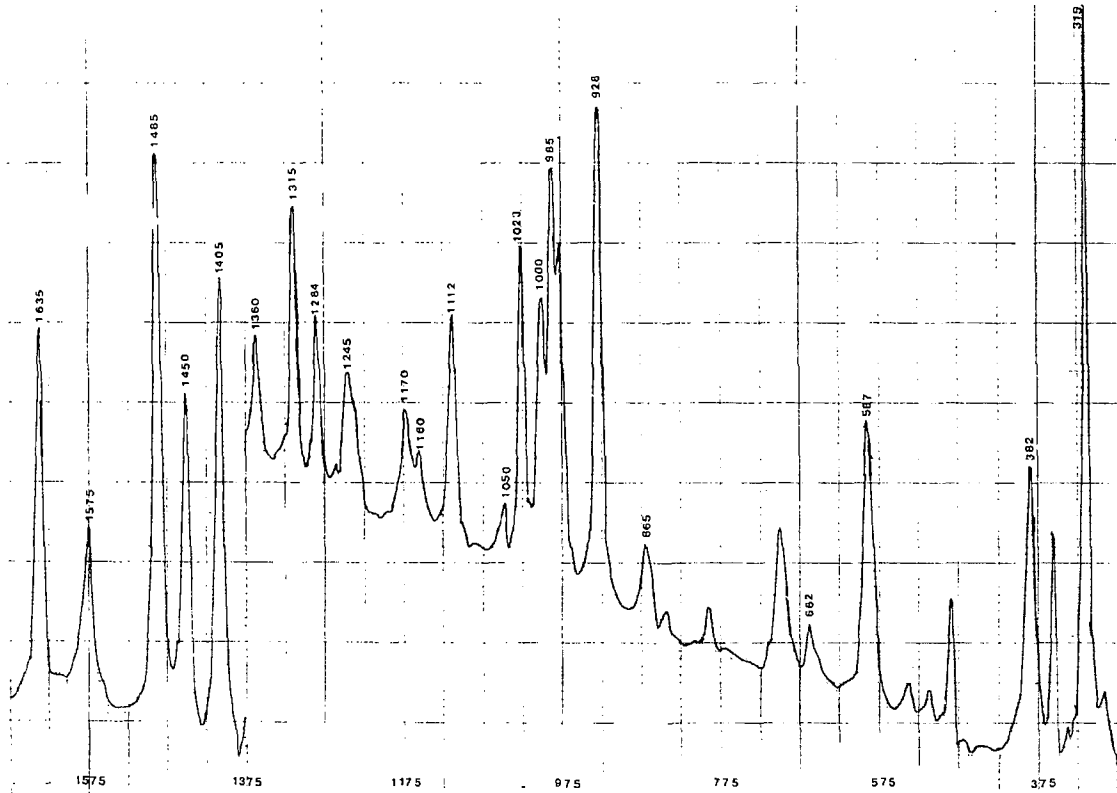


Figure 6 : Spectre Raman entre 1700 et 200 cm<sup>-1</sup> de diglycine deutérié solide.



Figure 7 : Spectre Raman entre 1700 et 200 cm<sup>-1</sup> du chlorhydrate de dialanine solide.

ALA<sub>2</sub> DCI

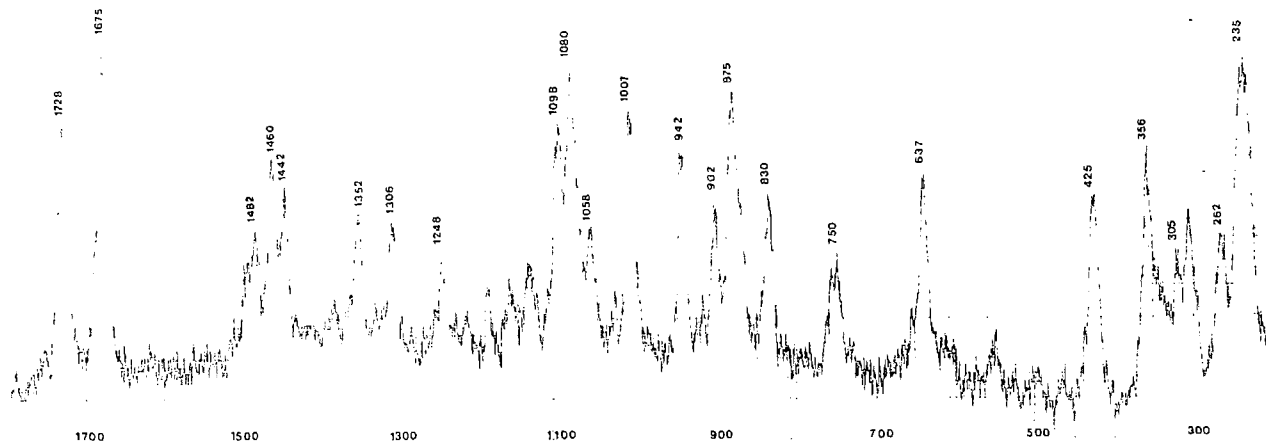


Figure 8 : Spectre Raman entre 1700 et 200 cm<sup>-1</sup> du chlorhydrate de dialanine deutérié solide.

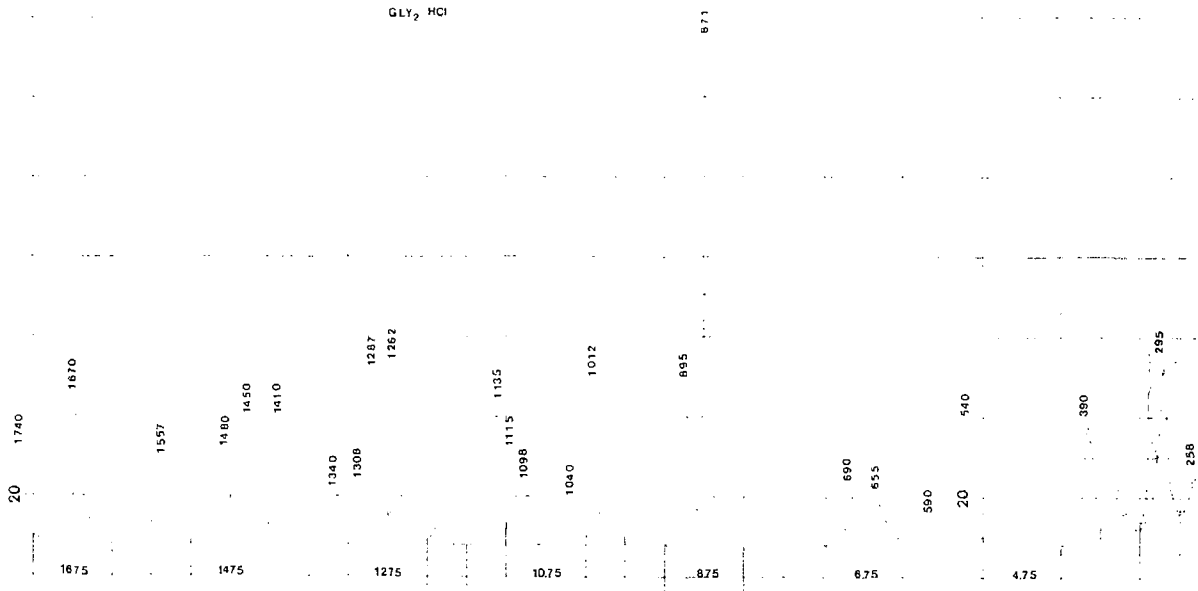


Figure 9 : Spectre Raman entre 1700 et 200 cm<sup>-1</sup> du chlorhydrate de diglycine solide.

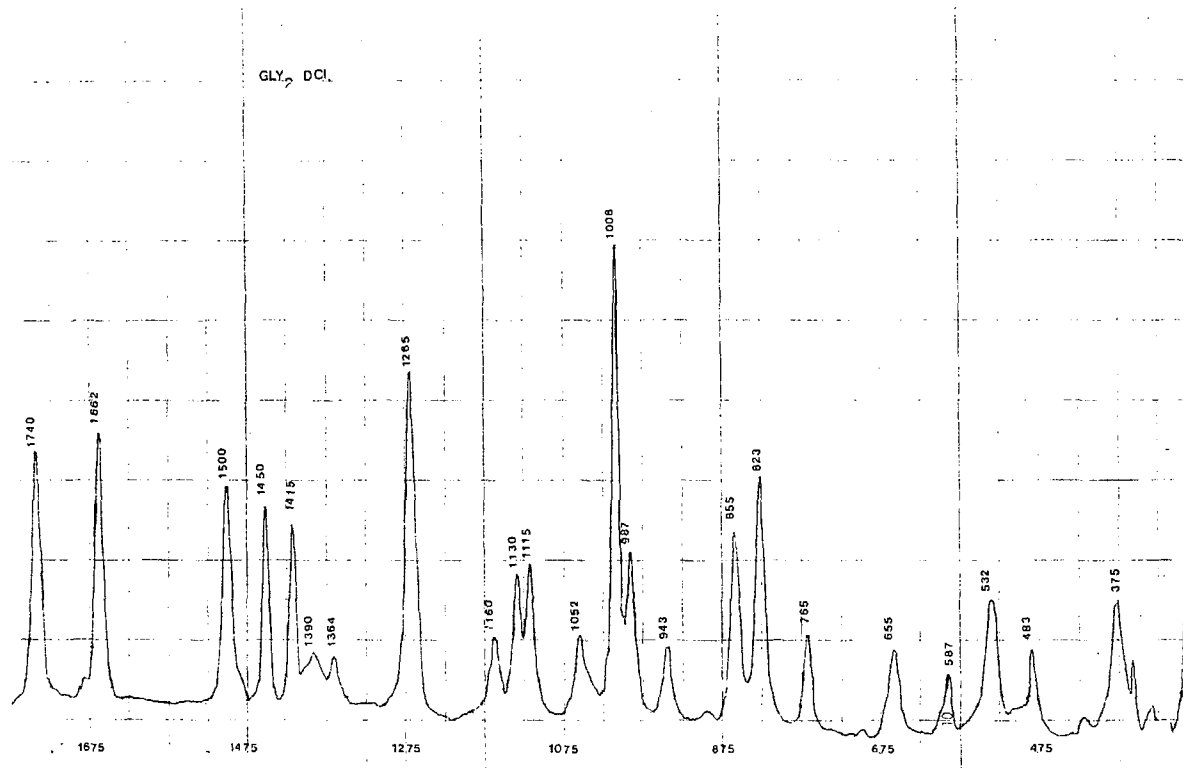


Figure 10 : Spectre Raman entre 1700 et 200  $\text{cm}^{-1}$  du chlorhydrate de diglycine deutérié solide.

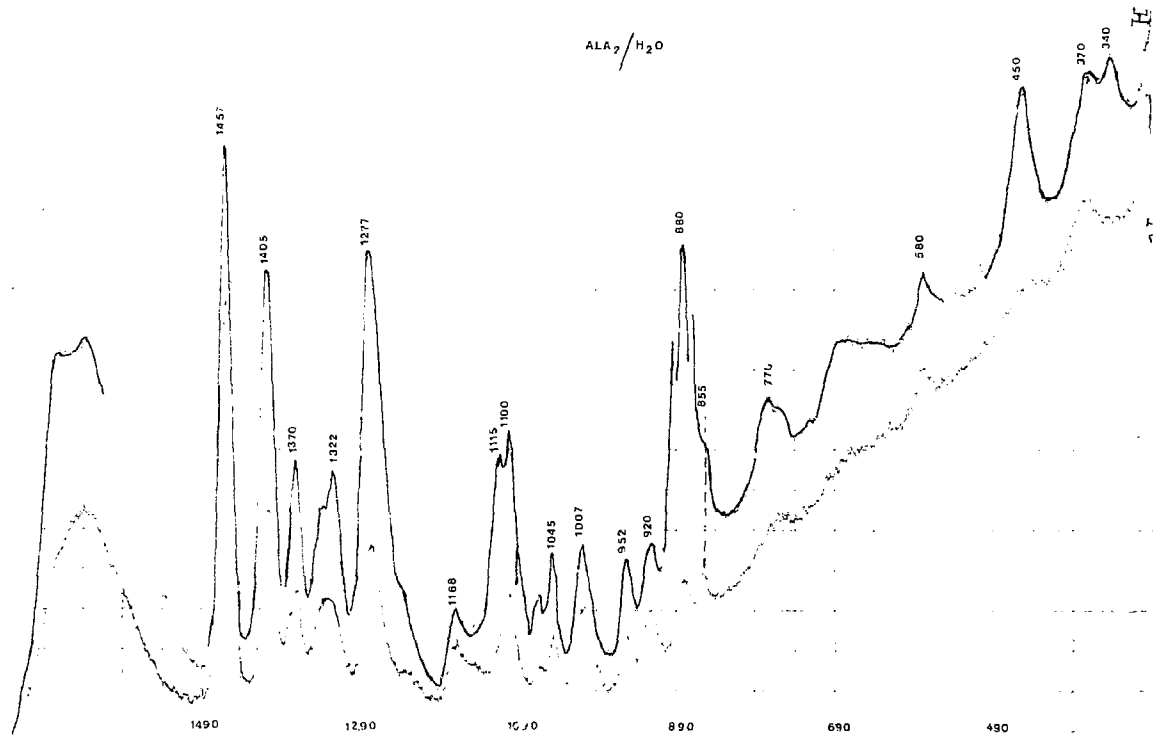


Figure 11 : Spectre Raman entre 1700 et 300 cm<sup>-1</sup> de la dialanine dans H<sub>2</sub>O.

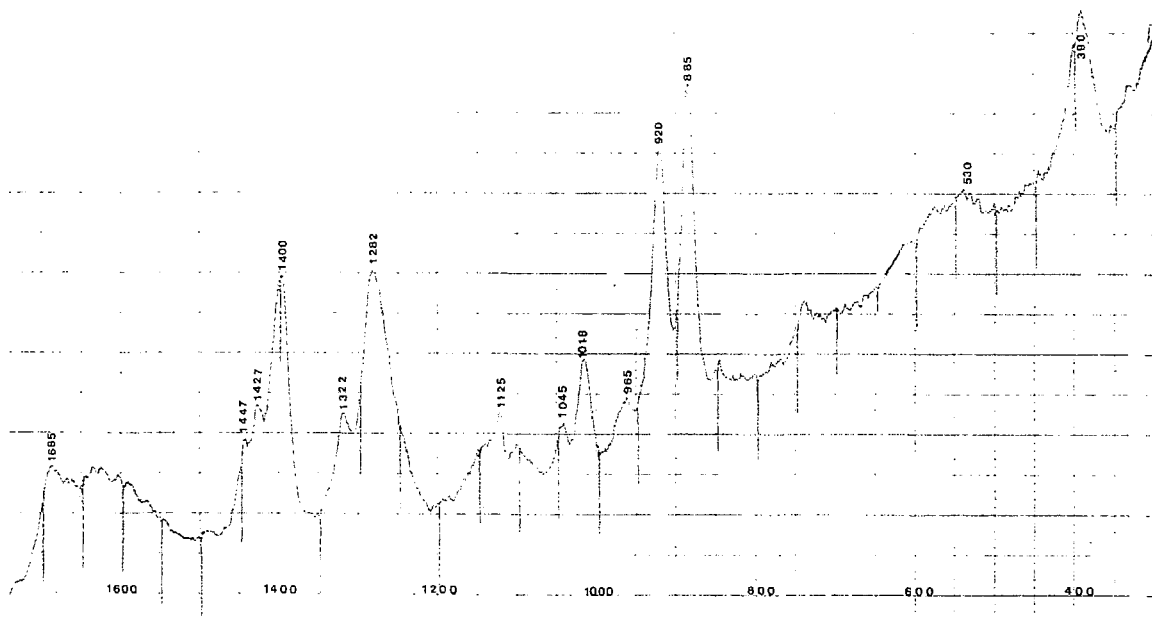


Figure 12 : Spectre Raman entre 1700 et 300  $\text{cm}^{-1}$  de diglycine dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

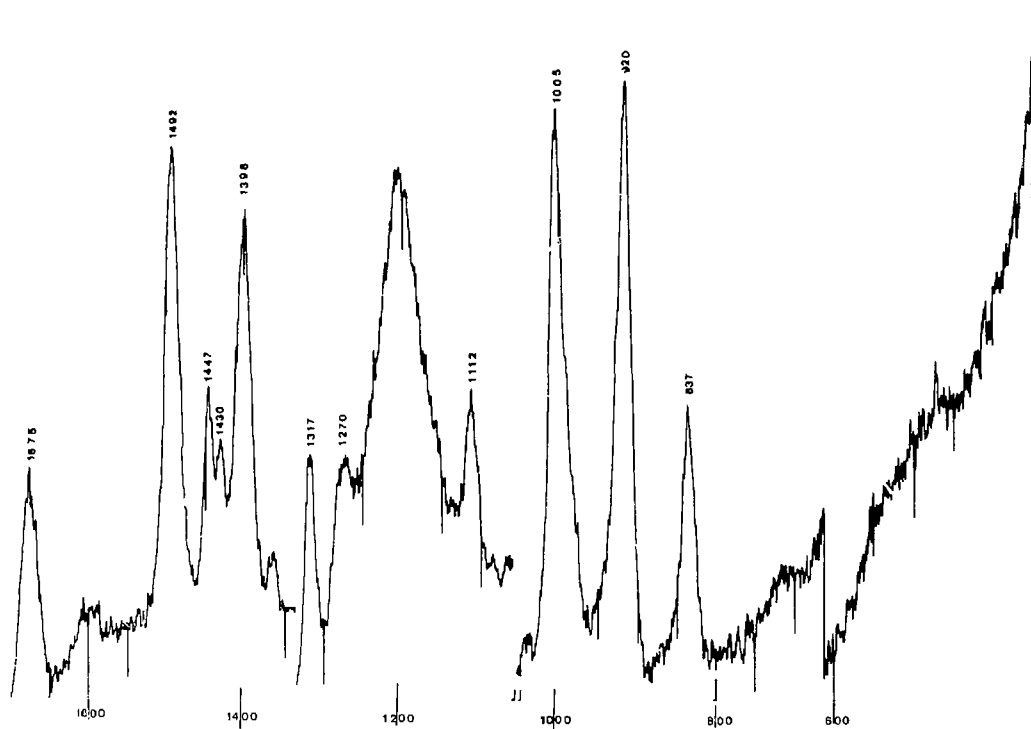


Figure 13 : Spectre Raman entre 1700 et 400 cm<sup>-1</sup> de la diglycine dans D<sub>2</sub>O.



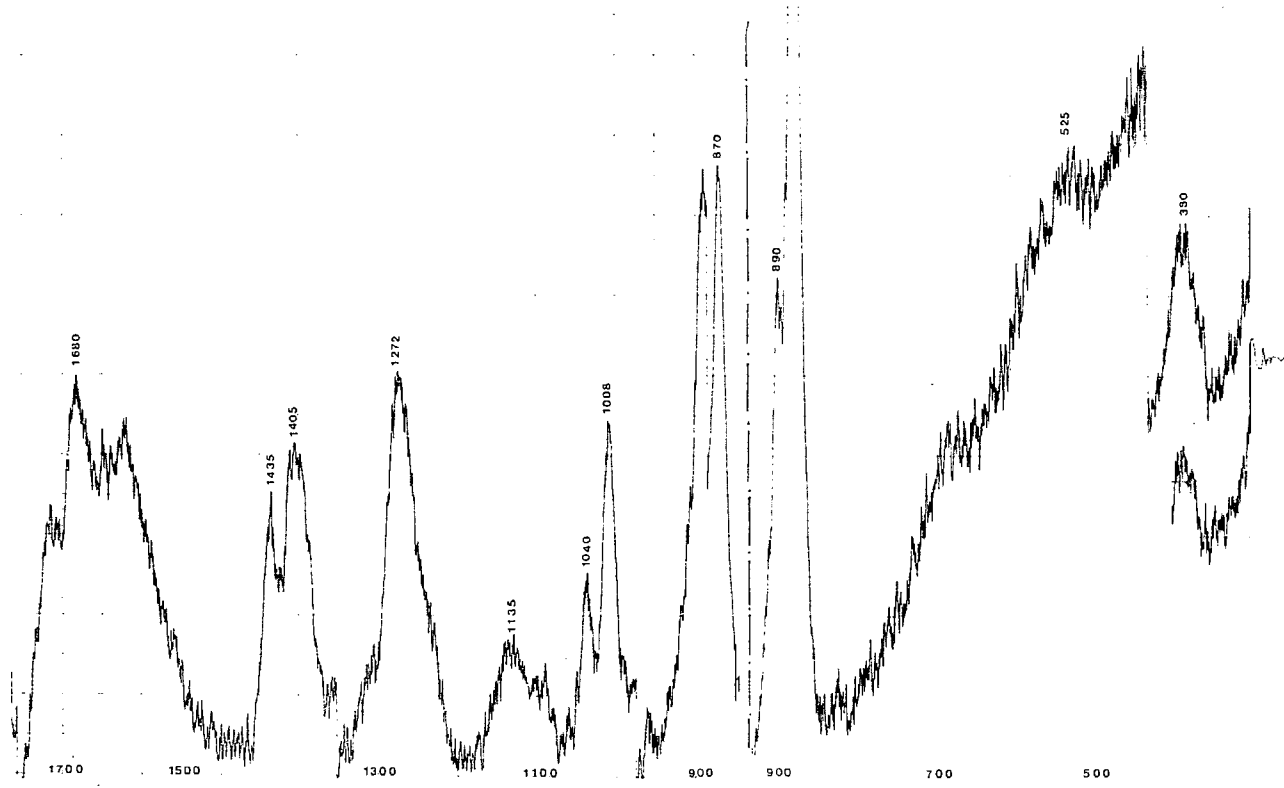


Figure 14 : Spectre Raman entre 1700 et 400  $\text{cm}^{-1}$  de chlorhydrate de diglycine dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

GLY<sub>2</sub> DCI / D<sub>2</sub>O

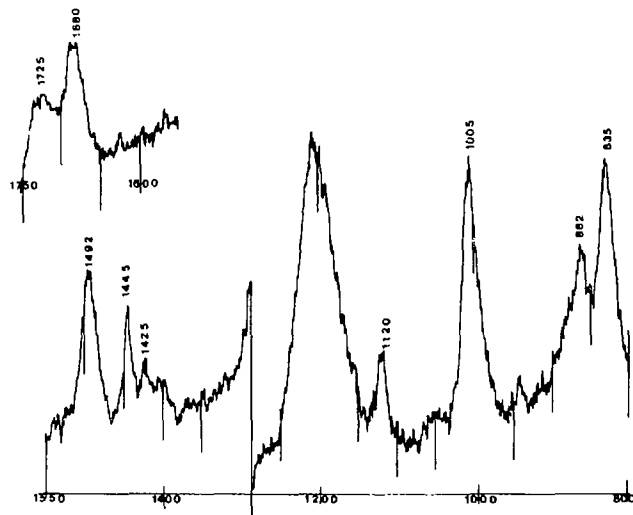


Figure 15 : Spectre Raman entre 1700 et 800 cm<sup>-1</sup> du chlorhydrate de diglycine dans D<sub>2</sub>O.

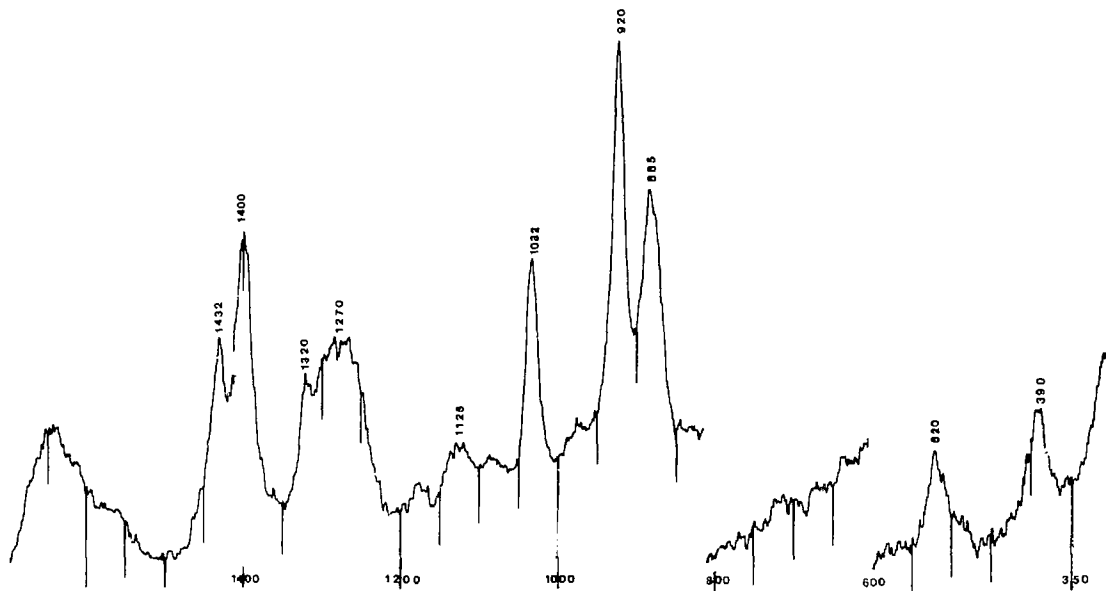
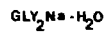


Figure 16 : Spectre Raman entre 1700 et 800  $\text{cm}^{-1}$  du sel de sodium de la diglycine dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

GLY<sub>2</sub>Na - D<sub>2</sub>O

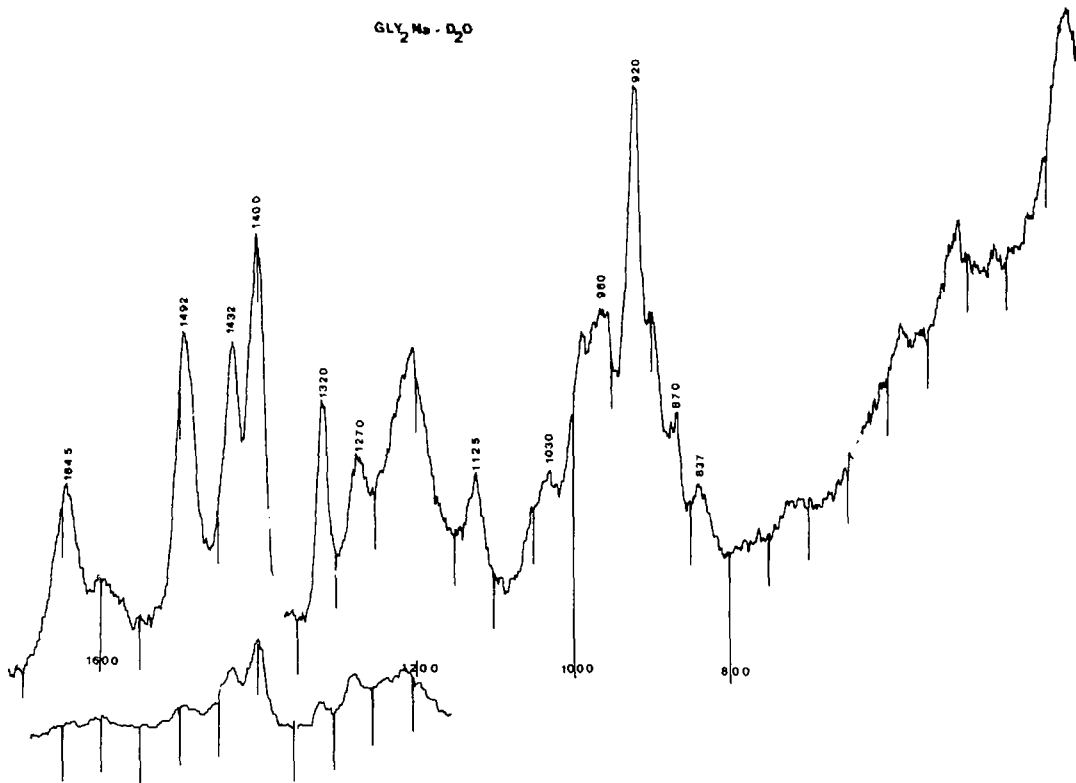


Figure 17 : Spectre Raman entre 1700 et 800 cm<sup>-2</sup> du sel de sodium de la diglycine dans D<sub>2</sub>O.

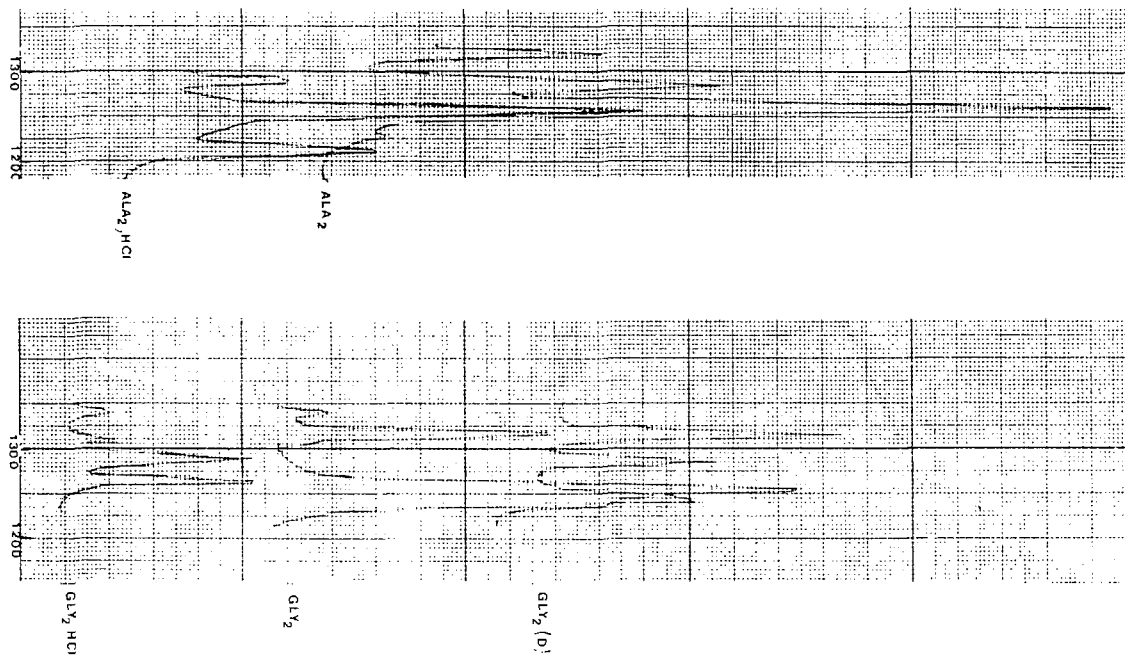


Figure 18 : Spectres Raman comparés entre 1200 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  des chlorhydrates et des zwitterions correspondants.

*Achevé d'imprimer*  
*par*  
*le CEA, Service de Documentation, Saclay*  
*Octobre 1977*

*DEPOT LEGAL*  
*4ème trimestre 1977*

*La diffusion, à titre d'échange, des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).*

*Ces rapports et bibliographies sont également en vente à l'unité auprès de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available, on an exchange basis, from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).*

*Individual reports and bibliographies are sold by the Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.*

64 p'

*Edité par*

*le Service de Documentation*

*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*

*Boîte Postale n° 2*

*91190 - Gif-sur-YVETTE (France)*