

Conformation Moléculaire à l'Etat Solide de la *N*-Pivalyl-*N'*-méthyl-L-glutaminyl-méthylamide

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162,
Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET M. MARRAUD

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 23, ENSIC,
1 rue Grandville, 54000 Nancy, France

(Reçu le 20 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

The structure of *N*-pivalyl-*N'*-methyl-L-glutaminyl-methylamide has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. The compound crystallizes in the orthorhombic system with $a = 6.62$ (2), $b = 16.42$ (3), $c = 13.16$ (3) Å, space group $P2_12_12$. The structure was solved by a direct method of phase determination and was refined by least-squares methods. The final reliability index is 0.059. The conformational angles φ , ψ and χ_i have been calculated. The molecule shows an intramolecular hydrogen bond between the backbone and the side chain.

Introduction

Poursuivant l'étude sur les conformations à l'état solide de peptides condensés possédant des extrémités de chaîne substituées par des groupements aliphatiques (Aubry, 1976), nous avons déterminé la structure cristalline de la *N*-pivalyl-*N'*-méthyl-L-glutaminyl-méthylamide. A notre connaissance, aucune structure cristalline d'oligopeptide contenant le résidu glutaminyle n'a été résolue à ce jour. Seules sont connues les conformations de la L-glutamine (Koetzle, Frey, Lehmann & Hamilton, 1973), du chlorhydrate de la L-glutamine (Shamala & Venkatesan, 1972) et de la *N*-acétyl-L-glutamine (Narasimhamurthy, Venkatesan & Winkler, 1976). Ce composé a par ailleurs été étudié en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone par spectroscopie infrarouge (Marraud & Néel, 1973).

Détermination de la structure

La *N*-pivalyl-*N'*-méthyl-L-glutaminyl-méthylamide cristallise dans le système orthorhombique avec les constantes réticulaires $a = 6,62$ (2), $b = 16,42$ (3), $c = 13,16$ (3) Å; $V = 1430$ Å³. Pour une densité calculée $d_c = 1,31$ g cm⁻³, le nombre de molécules par maille est $Z = 4$. L'absence systématique des réflexions de type $h00$ avec h impair et $0k0$ avec k impair conduit au groupe spatial $P2_12_12$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur 1075 réflexions

enregistrées dans le domaine angulaire de Bragg compris entre $\theta = 3,5^\circ$ et 57° , 1043 réflexions indépendantes ont été conservées pour résoudre la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

La structure a été déterminée à l'aide d'un programme de détermination automatique des phases (*MULTAN*: Germain, Main & Woolfson, 1970). L'affinement par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962) conduit à $R = 0,059$ *. Les atomes, autres que d'hydrogène, ont été affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope et les atomes d'hydrogène d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome et leurs écarts types.

Description de la structure

Conformation moléculaire

La Fig. 1 montre une vue stéréoscopique de la conformation de la molécule (Johnson, 1965). Les

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32513; 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires et écarts types* ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène et $\times 10^4$ pour les autres atomes)

	x	y	z
C(1)	6173 (22)	7876 (9)	901 (6)
C(2)	9563 (19)	8132 (11)	1614 (9)
C(3)	7033 (35)	9139 (5)	1779 (6)
C(4)	7298 (11)	8248 (3)	1757 (4)
C(5)	6743 (8)	7926 (3)	2812 (4)
C(6)	4639 (8)	7069 (3)	3883 (4)
C(7)	6266 (8)	6492 (3)	4294 (4)
C(8)	7454 (14)	5753 (4)	5791 (5)
C(9)	2550 (9)	6657 (3)	3834 (4)
C(10)	2489 (11)	5788 (3)	3420 (4)
C(11)	2661 (9)	5673 (3)	2283 (4)
C(12)	2491 (14)	4633 (4)	926 (4)
O(1)	7620 (7)	8185 (2)	3575 (3)
O(2)	7602 (6)	6200 (2)	3753 (0)
O(3)	2865 (6)	6244 (2)	1691 (3)
N(1)	5240 (7)	7387 (2)	2887 (3)
N(2)	6110 (7)	6315 (3)	5276 (3)
N(3)	2501 (9)	4898 (3)	1993 (3)
H(C6)	466 (11)	755 (4)	440 (5)
H(C9)	177 (11)	698 (4)	343 (5)
H'(C9)	195 (10)	664 (4)	457 (5)
H(C10)	131 (11)	559 (4)	374 (5)
H'(C10)	362 (11)	540 (3)	374 (5)
H(N1)	447 (11)	711 (4)	232 (5)
H(N2)	501 (12)	650 (4)	539 (5)
H(N3)	244 (12)	450 (4)	254 (5)
H(C1)	666 (9)	805 (4)	26 (5)
H'(C1)	475 (12)	797 (5)	109 (6)
H''(C1)	599 (12)	726 (4)	99 (5)
H(C2)	956 (11)	853 (4)	81 (5)
H'(C2)	906 (16)	765 (5)	135 (8)
H''(C2)	1043 (11)	832 (4)	218 (5)
H(C3)	539 (10)	908 (4)	211 (5)
H'(C3)	692 (10)	928 (4)	123 (5)
H''(C3)	780 (11)	935 (4)	240 (5)
H(C8)	886 (11)	583 (4)	550 (5)
H'(C8)	750 (13)	522 (4)	567 (4)
H''(C8)	732 (12)	586 (4)	642 (5)
H(C12)	136 (10)	440 (4)	71 (5)
H'(C12)	414 (11)	424 (4)	79 (5)
H''(C12)	267 (12)	503 (5)	39 (4)

Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles valentiels avec leurs écarts types. Les encombrements stériques entre le carbone C(1) et l'azote N(1) d'une part [C(1)–N(1) 2,803, $\sigma = 0,006$ Å], entre les atomes C(10) et C(11) avec le squelette peptidique d'autre part [C(10)–N(1) 3,271, C(10)–C(7) 2,986, C(11)–N(1) 3,387, C(11)–C(6) 3,378, $\sigma = 0,006$ Å], contraignent les angles valentiels C(1)–C(4)–C(5), C(6)–C(9)–C(10) et C(9)–C(10)–C(11) à prendre des valeurs supérieures à 109°.

L'examen du Tableau 4 montre que les trois liaisons peptidiques sont planes et que l'atome de carbone C(9) en position β est sensiblement dans le plan de la liaison peptidique de la chaîne latérale. Les angles utilisés conventionnellement pour décrire la conformation de la molécule (IUPAC–IUB Commission on Biochemical

Tableau 2. *Distances interatomiques et écarts types* (Å)

C(4)–C(1)	1,482 (13)	C(7)–N(2)	1,328 (7)
C(4)–C(2)	1,523 (14)	N(2)–C(8)	1,450 (9)
C(4)–C(3)	1,473 (10)	C(6)–C(9)	1,541 (8)
C(4)–C(5)	1,530 (8)	C(9)–C(10)	1,528 (8)
C(5)–O(1)	1,236 (7)	C(10)–C(11)	1,512 (7)
C(5)–N(1)	1,336 (7)	C(11)–O(3)	1,227 (6)
N(1)–C(6)	1,466 (6)	C(11)–N(3)	1,332 (7)
C(6)–C(7)	1,533 (7)	N(3)–C(12)	1,469 (7)
C(7)–O(2)	1,232 (6)		
C(1)–H(C1)	0,94 (7)	C(8)–H(C8)	1,02 (7)
C(1)–H'(C1)	0,98 (8)	C(8)–H'(C8)	0,88 (6)
C(1)–H''(C1)	1,03 (7)	C(8)–H''(C8)	0,85 (7)
C(2)–H(C2)	1,24 (6)	C(9)–H(C9)	0,91 (7)
C(2)–H'(C2)	0,92 (9)	C(9)–H'(C9)	1,05 (7)
C(2)–H''(C2)	0,99 (7)	C(10)–H(C10)	0,95 (7)
C(3)–H(C3)	1,17 (7)	C(10)–H'(C10)	1,07 (6)
C(3)–H'(C3)	0,76 (7)	N(3)–H(N3)	0,97 (6)
C(3)–H''(C3)	1,03 (7)	C(12)–H(C12)	0,89 (7)
N(1)–H(N1)	1,01 (7)	C(12)–H'(C12)	1,28 (7)
C(6)–H(C6)	1,04 (6)	C(12)–H''(C12)	0,98 (7)
N(2)–H(N2)	0,81 (8)		

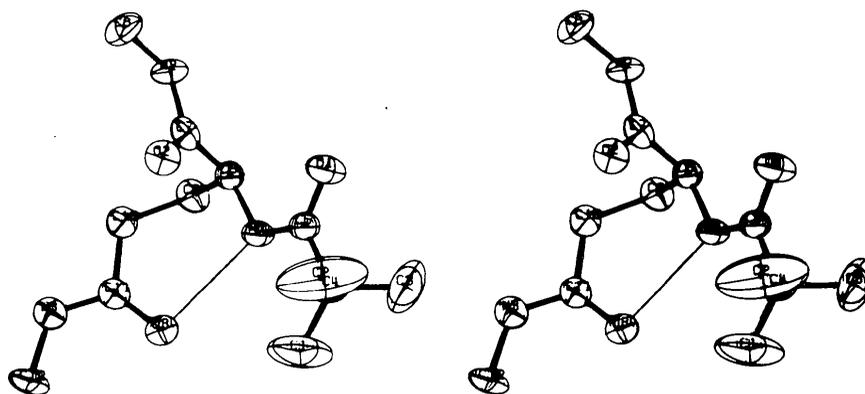


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 3. Angles valentiels et écarts types

C(5)–C(4)–C(1)	115,2 (7)	C(9)–C(6)–C(7)	112,0 (4)
C(5)–C(4)–C(2)	107,8 (7)	C(6)–C(7)–O(2)	122,7 (4)
C(5)–C(4)–C(3)	107,3 (6)	C(6)–C(7)–N(2)	115,1 (5)
C(1)–C(4)–C(2)	110,4 (8)	O(2)–C(7)–N(2)	122,3 (5)
C(1)–C(4)–C(3)	111,3 (9)	C(7)–N(2)–C(8)	123,0 (5)
C(2)–C(4)–C(3)	104,2 (1,2)	C(6)–C(9)–C(10)	116,7 (5)
C(4)–C(5)–O(1)	120,4 (5)	C(9)–C(10)–C(11)	117,9 (5)
C(4)–C(5)–N(1)	118,4 (5)	C(10)–C(11)–O(3)	122,7 (5)
O(1)–C(5)–N(1)	121,2 (5)	C(10)–C(11)–N(3)	113,4 (4)
C(5)–N(1)–C(6)	120,3 (4)	O(3)–C(11)–N(3)	123,9 (5)
N(1)–C(6)–C(9)	111,2 (4)	C(11)–N(3)–C(12)	123,8 (4)
N(1)–C(6)–C(7)	110,2 (4)		
C(4)–C(1)–H(C1)	112 (4)	N(2)–C(8)–H(C8)	108 (4)
C(4)–C(1)–H'(C1)	103 (4)	N(2)–C(8)–H''(C8)	124 (5)
C(4)–C(1)–H''(C1)	113 (4)	N(2)–C(8)–H'''(C8)	105 (5)
H(C1)–C(1)–H'(C1)	120 (6)	H(C8)–C(8)–H'(C8)	91 (6)
H(C1)–C(1)–H''(C1)	116 (5)	H(C8)–C(8)–H''(C8)	116 (7)
H'(C1)–C(1)–H''(C1)	91 (6)	H'(C8)–C(8)–H''(C8)	112 (6)
C(4)–C(2)–H(C2)	92 (4)	C(6)–C(9)–H(C9)	106 (5)
C(4)–C(2)–H'(C2)	79 (6)	C(6)–C(9)–H'(C9)	108 (4)
C(4)–C(2)–H''(C2)	116 (4)	H(C9)–C(9)–H'(C9)	110 (6)
H(C2)–C(2)–H'(C2)	98 (7)	C(10)–C(9)–H(C9)	109 (4)
H(C2)–C(2)–H''(C2)	119 (5)	C(10)–C(9)–H'(C9)	107 (3)
H'(C2)–C(2)–H''(C2)	139 (7)	C(9)–C(10)–H(C10)	100 (4)
C(4)–C(3)–H(C3)	92 (3)	C(9)–C(10)–H'(C10)	113 (3)
C(4)–C(3)–H'(C3)	107 (5)	H(C10)–C(10)–H'(C10)	101 (6)
C(4)–C(3)–H''(C3)	107 (4)	C(11)–C(10)–H(C10)	118 (4)
H(C3)–C(3)–H'(C3)	107 (6)	C(11)–C(10)–H'(C10)	105 (3)
H(C3)–C(3)–H''(C3)	101 (5)	C(11)–N(3)–H(N3)	115 (4)
H'(C3)–C(3)–H''(C3)	134 (6)	C(12)–N(3)–H(N3)	121 (4)
C(5)–N(1)–H(N1)	128 (4)	N(3)–C(12)–H(C12)	116 (5)
C(6)–N(1)–H(N1)	111 (4)	N(3)–C(12)–H'(C12)	106 (3)
N(1)–C(6)–H(C6)	108 (3)	N(3)–C(12)–H''(C12)	120 (4)
C(9)–C(6)–H(C6)	112 (4)	H(C12)–C(12)–H'(C12)	117 (5)
C(7)–C(6)–H(C6)	103 (4)	H(C12)–C(12)–H''(C12)	99 (6)
C(7)–N(2)–H(N2)	99 (5)	H'(C12)–C(12)–H''(C12)	98 (5)
C(8)–N(2)–H(N2)	136 (5)		

Nomenclature, 1970) sont mentionnés dans le Tableau 5. Ce tableau donne également les états rotationnels des extrémités aliphatiques par rapport aux liaisons peptidiques, les atomes d'hydrogène du groupement *tert*-butylique étant dans une disposition étoilée classique.

Liaisons hydrogène et empilement cristallin

L'atome d'hydrogène H(N1) et l'oxygène O(3) forment une liaison hydrogène [N(1)–O(3) 2,909 Å, $\sigma = 0,006$ Å] qui ferme un cycle intramoléculaire à sept atomes. Cette interaction forte entre le squelette peptidique et la chaîne latérale bloque la conformation de cette dernière. La Fig. 2 montre l'existence de deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires. Ainsi, chaque molécule de type I est liée à deux molécules de type II, se déduisant l'une de l'autre par une translation unitaire le long de **a**, par deux liaisons hydrogène symétriques N(2)–H(N2)···O(1) de longueur 2,880 Å ($\sigma = 0,006$ Å) et à une molécule de type III par deux autres liaisons hydrogène symétriques N(3)–H(N3)···O(2) de longueur 2,937 Å ($\sigma = 0,006$ Å). Le Tableau 4 montre que, pour toutes ces liaisons, les

Tableau 4. Plans moyens de la molécule

Les notations des atomes équivalents sont celles utilisées dans le programme ORTEP (Johnson, 1965).

- (I) Equation du plan moyen défini par les atomes C(4), C(5), N(1) et C(6)
 $-1,179 X + 1,344 Y + 0,191 Z = 12,937$
 Écarts des atomes au plan moyen (Å)
 C(4) 0,002; C(5) –0,005; N(1) –0,004; C(6) 0,007;
 O(1)* 0,039; H(N1)* –0,082; O(3)* –0,541
- (II) Equation du plan moyen défini par les atomes C(6), C(7), O(2) et N(2)
 $0,930 X + 1,243 Y + 0,344 Z = 19,041$
 Écarts des atomes au plan moyen (Å)
 C(6) 0,000; C(7) 0,006; O(2) –0,004; N(2) –0,001;
 C(8)* –0,056; H(N2)* –0,155; O(1)* 466 03 –1,289
- (III) Equation du plan moyen défini par les atomes C(10), C(11), O(3) et N(3)
 $1,550 X - 0,147 Y + 0,123 Z = 1,713$
 Écarts des atomes au plan moyen (Å)
 C(10) 0,002; C(11) 0,011; O(3) –0,004; N(3) –0,004;
 C(12)* 0,080; H(N3)* 0,076; O(2)* 665 02 0,538;
 C(9)* –0,094

Angles dièdres entre les plans

I et II	79°
I et III	43
II et III	59

* Atomes n'entrant pas dans le calcul des plans moyens.

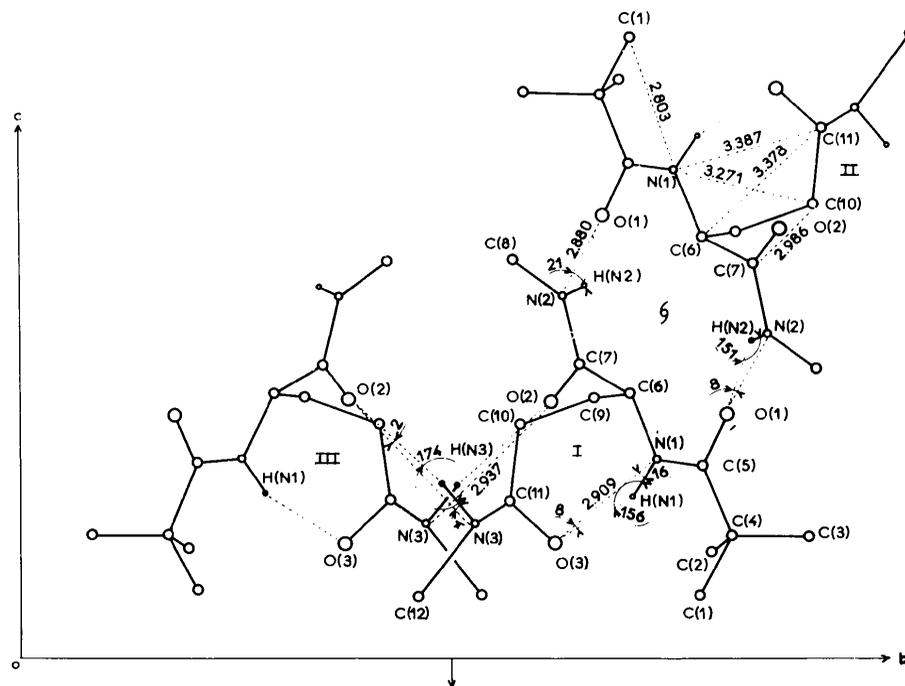


Fig. 2. Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires.

Tableau 5. Angles conformationnels ($^{\circ}$)

φ	-72	$\chi_{3/O(3)}$	1
ψ	165	$\chi_{3/N(3)}$	-177
χ_1	80	χ_4	176
χ_2	-77		
ω_1	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)		-179
ω_2	O(1)-C(5)-N(1)-C(6)		-2
ω_3	C(6)-C(7)-N(2)-C(8)		177
ω_4	O(2)-C(7)-N(2)-C(8)		-2
	C(7)-N(2)-C(8)-H(C8)		37
	C(7)-N(2)-C(8)-H'(C8)		-67
	C(7)-N(2)-C(8)-H''(C8)		162
	C(11)-N(3)-C(12)-H(C12)		-116
	C(11)-N(3)-C(12)-H'(C12)		112
	C(11)-N(3)-C(12)-H''(C12)		3
	N(1)-C(5)-C(4)-C(1)		-4
	N(1)-C(5)-C(4)-C(2)		-128
	N(1)-C(5)-C(4)-C(3)		121

atomes d'hydrogène s'écartent sensiblement des plans moyens des liaisons peptidiques de façon à réaliser des liaisons hydrogène aussi linéaires que possible. Nous avons souvent signalé cette particularité que possèdent les liaisons hydrogène N-H...O dans les composés peptidiques et nous avons montré, à l'aide des résultats de la diffraction neutronique, que ce phénomène semblait général (Aubry, 1976).

La vue stéréoscopique de la Fig. 3 (Johnson, 1965)

Tableau 6. Distances intermoléculaires les plus courtes

Les notations des atomes équivalents sont celles utilisées dans le programme ORTEP (Johnson, 1965).

C(6)-O(1)	466 03	3,626 Å
C(6)-N(2)	466 03	3,704
C(7)-O(1)	466 03	3,737
C(8)-O(1)	466 03	3,738
C(9)-O(2)	455 01	3,362
C(9)-O(1)	466 03	3,420
C(9)-N(2)	466 03	3,656
C(10)-O(2)	665 02	3,295
C(10)-O(2)	455 01	3,334
C(11)-N(3)	665 01	3,359
C(11)-N(3)	565 02	3,563
C(11)-O(2)	665 02	3,638
C(11)-C(12)	665 02	3,707
C(12)-C(12)	565 02	3,511
C(12)-C(12)	665 02	3,533
C(12)-O(3)	665 02	3,541
C(12)-N(3)	565 02	3,672
C(12)-N(3)	665 02	3,681
O(3)-N(3)	665 02	3,618
N(3)-N(3)	665 02	3,326
N(3)-N(3)	565 02	3,328

montre que chaque molécule est liée à trois molécules voisines par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les molécules associées forment des couches d'épaisseur c parallèles au plan réticulaire (001). Le Tableau 6 donne les distances intermoléculaires et les contacts de van der Waals les plus courts entre les couches.

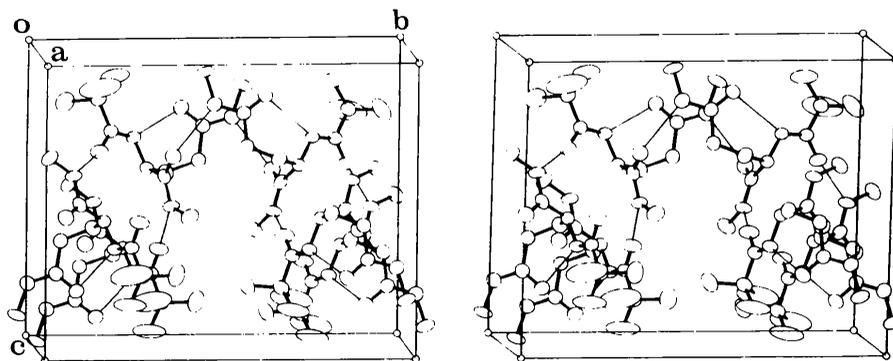


Fig. 3. Vue stéréoscopique de l'enchaînement moléculaire.

Tableau 7. Angles conformationnels des résidus glutaminyle à l'état cristallin

Angles conformationnels (°)	Angles conformationnels des résidus glutaminyle à l'état cristallin							
	φ	ψ	χ_1 N-C $^\alpha$ -C $^\beta$ -C $^\gamma$	χ_2 C $^\alpha$ -C $^\beta$ -C $^\gamma$ -C $^\delta$	$\chi_{3,1}$ C $^\beta$ -C $^\gamma$ -C $^\delta$ -O $^\epsilon$	$\chi_{3,2}$ C $^\beta$ -C $^\gamma$ -C $^\delta$ -N $^\epsilon$	$\chi_{3,2,1}$ C $^\gamma$ -C $^\delta$ -N $^\epsilon$ -H $^\epsilon_{21}$	$\chi_{3,2,2}$ C $^\gamma$ -C $^\delta$ -N $^\epsilon$ -H $^\epsilon_{22}$
L-Glutamine HCl ¹	—	161	-71	-170	14	-167	—	—
<i>N</i> -Acétyl-L-glutamine ²	-135	162	-57	-176	27	-154	180	4
L-Glutamine ³	45 164	-16 167	66	175	-13	167	177	3
Présent travail*	-72	162	80	-77	1	-177	176*	-6

(1) Shamala & Venkatesan (1972). (2) Narasimhamurthy *et al.* (1976). (3) Koetzle *et al.* (1973).* Fonction amide *N*-substituée: H $^\epsilon_{21}$ = CH $_3$.

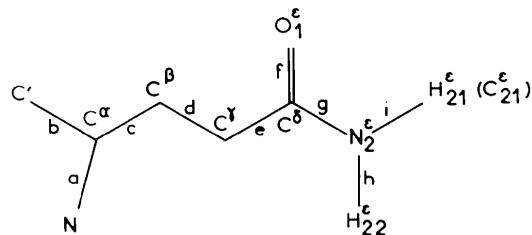
Tableau 8. Distances interatomiques (Å) et angles valentiels (°) dans les résidus glutaminyle à l'état cristallin

	L-Glutamine HCl ¹	<i>N</i> -Acétyl-L-glutamine ²	L-Glutamine ³	Présent travail*
<i>a</i>	1,51 (1)	1,452 (3)	1,496 (2)	1,466 (6)
<i>b</i>	1,54 (1)	1,529 (3)	1,537 (2)	1,533 (7)
<i>c</i>	1,53 (1)	1,535 (4)	1,525 (2)	1,541 (8)
<i>d</i>	1,55 (1)	1,513 (4)	1,517 (3)	1,528 (8)
<i>e</i>	1,50 (1)	1,513 (4)	1,509 (2)	1,512 (7)
<i>f</i>	1,21 (1)	1,225 (4)	1,228 (3)	1,227 (6)
<i>g</i>	1,34 (1)	1,330 (4)	1,332 (2)	1,332 (7)
<i>h</i>	—	0,90 (3)	1,001 (4)	0,97 (6)
<i>i</i>	—	0,87 (4)	1,008 (5)	1,469 (7)
<i>ab</i>	108,0 (8)	111,5 (2)	110,2 (1)	110,2 (4)
<i>ac</i>	110,8 (8)	111,4 (2)	111,1 (1)	111,2 (4)
<i>bc</i>	106,9 (8)	110,1 (2)	110,3 (1)	112,0 (4)
<i>cd</i>	114,4 (8)	111,6 (2)	114,0 (1)	116,7 (5)
<i>de</i>	109,6 (9)	113,5 (2)	113,1 (1)	117,9 (5)
<i>ef</i>	126 (1)	122,1 (3)	122,1 (2)	122,7 (5)
<i>eg</i>	122,0 (9)	114,9 (3)	115,2 (1)	113,4 (4)
<i>fg</i>	112 (1)	123,0 (3)	122,7 (2)	123,9 (5)
<i>gh</i>	—	119 (2)	120,8 (3)	115 (4)
<i>gi</i>	—	125 (2)	121,1 (3)	123,8 (4)
<i>hi</i>	—	116 (3)	117,7 (4)	121 (4)

(1) Shamala & Venkatesan (1972). (2) Narasimhamurthy *et al.* (1976). (3) Koetzle *et al.* (1973).* Fonction amide *N*-substituée: H $^\epsilon_{21}$ = CH $_3$.

Conformation des résidus glutaminyle à l'état solide

Les Tableaux 7 et 8 donnent respectivement les angles conformationnels et les distances interatomiques et angles valentiels dans les composés possédant un résidu glutaminyle.



Le composé que nous avons étudié se particularise par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement amidique N-H de la liaison peptidique *N*-terminale et l'atome d'oxygène de la chaîne latérale. Cette interaction conduit à la valeur particulière de $\chi_2 = -77^\circ$ et à la valeur de $\chi_{3,1}$ voisine de 0° . C'est également cette interaction qui provoque l'encombrement stérique décrit ci-dessus et qui est responsable de la valeur élevée des angles C $^\alpha$ -C $^\beta$ -C $^\gamma$ et C $^\beta$ -C $^\gamma$ -C $^\delta$.

Conformation de la *N*-pivalyl-*N'*-méthyl-glutaminyl-méthylamide en solution

En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, les dipeptides de la glutamine adoptent principalement la conformation dite C_7 (Marraud & Néel, 1973). Celle-ci est stabilisée par les deux liaisons hydrogène intramoléculaires $N_3 \cdots O_1$ et $N_2 - H_2 \cdots O_1$ (Fig. 4).

Dans l'état cristallin, l'interaction intramoléculaire $N_3 \cdots O_1$ est détruite au profit d'une liaison hydrogène unissant les mêmes atomes de deux molécules différentes (Fig. 2) selon une disposition déjà rencontrée dans les dipeptides de la glycine (Aubry, Marraud, Protas & Néel, 1973) de la L-alanine (Harada & Iitaka, 1974) et de la L-sérine (Aubry, Protas, Marraud & Néel, 1976).

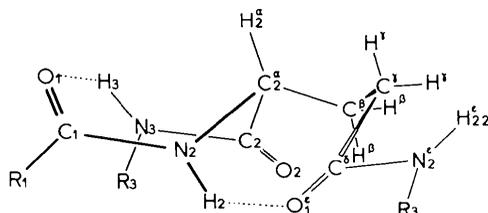


Fig. 4. Conformation adoptée par les dipeptides de la glutamine placés en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone.

La seconde interaction intramoléculaire $N_2 \cdots O_3$ subsiste dans l'état cristallin bien que sa présence entraîne un certain nombre d'empêchements stériques.

Références

- AUBRY, A. (1976). Thèse d'Etat, CNRS n° AO 12.610.
- AUBRY, A., MARRAUD, M., PROTAS, J. & NÉEL, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 1089–1092.
- AUBRY, A., PROTAS, J., MARRAUD, M. & NÉEL, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2749–2754.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- HARADA, Y. & IITAKA, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1452–1459.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOETZLE, T. F., FREY, M. N., LEHMANN, M. S. & HAMILTON, W. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2571–2575.
- MARRAUD, M. & NÉEL, J. (1973). *J. Chim. Phys.* **70**, 945–952.
- NARASIMHAMURTHY, M. R., VENKATESAN, K. & WINKLER, F. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 768–771.
- SHAMALA, N. & VENKATESAN, K. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 227–229.