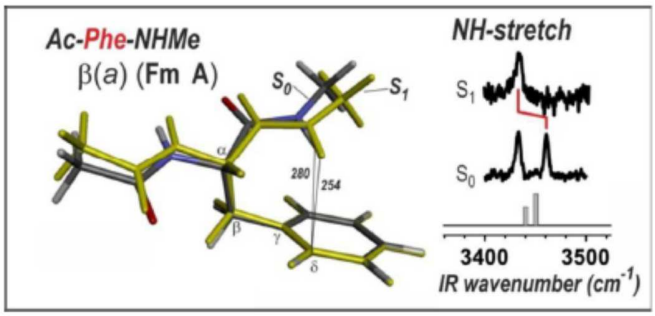

Des expériences ont été réalisées en utilisant plusieurs approches pour documenter la spectroscopie de peptides protégés, en particulier la spectroscopie UV en jet, avec des gaz porteurs ayant différentes capacités de relaxation conformationnelle, la spectroscopie IR/UV pour les fréquences de vibration NH de l'état fondamental ainsi que la spectroscopie UV/IR/UV, pour les vibrations NH du 1ier état excité. La simulation au niveau CC2 des spectres IR de l'état fondamental et celle du premier état excité de ces systèmes a permis d'identifier les changements géométriques s'opérant entre ces deux états et qui sont responsables des déplacements spectraux des vibrateurs NH. De façon générale, on n'observe pour ces systèmes aucune modification des liaisons hydrogènes intramoléculaires intrinsèques au squelette peptidique. Par contre, on observe un raccourcissement significatif des liaisons du type NH--π et des déplacements spectraux des vibrations NH correspondantes, les fréquences des autres vibrateurs NH restant pratiquement inchangées. Cette étude a permis d'identifier et de documenter les interactions non-covalentes du type NH--π à la fois dans l'état fondamental et dans un état excité ππ*, interactions qui régissent la structure et conditionne la dynamique de ces systèmes. Par ailleurs, elle a démontré le principe de la technique de marquage sélectif ππ* dans un peptide des liaisons NH en contact étroit avec un cycle aromatique.

W. Y. Sohn, V. Brenner, E. Gloaguen, M. Mons, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 29969 (2016)