
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA
BONINO, ANTONIA MORELLI BERTOLUZZA

**Considerazioni spettrometriche ultrarosse su alcune
modificazioni presentate da uno strato sottile di
glicina compresso fra due dischi di KBr. Nota I**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.2, p. 173–185.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_2_173_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Considerazioni spettrometriche ultrasottili su alcune modificazioni presentate da uno strato sottile di glicina compresso fra due dischi di KBr* (*). Nota I di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO e ANTONIA MORELLI BERTOLUZZA, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A thin polycrystalline film of α -glycine, which had been previously ground and exposed to air-humidity for some days, shows strong changes in the i.r. spectrum if it is compressed between two KBr discs.

By the analogy between this i.r. spectrum and that of γ -glycine, it has been supposed a crystalline transformation of α -glycine towards the γ form which is caused by a pressure effect and by a surface effect of KBr discs.

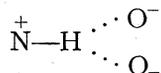
An explanation of the phenomenon is to refer to the different types of hydrogen bonding which characterise the two polymorphic forms of the glycine.

In una precedente Nota di questi Rendiconti [1] è stata esaminata la natura dei legami a idrogeno O—H—O forti, caratterizzati cioè da una distanza molto piccola di 2,4–2,5 Å e da una entità lineare tricentrica in cui l'idrogeno occupa la posizione equidistante dai due atomi di ossigeno, e sono state messe in relazione con tali legami la struttura e le proprietà dei materiali cosiddetti « anomali », in particolare l'acqua anomala.

In questa Nota si desidera invece riportare alcuni risultati spettroscopici riguardanti le sostanze caratterizzate da legami a idrogeno deboli (che pensiamo offrano interesse ed importanza non minori di quelli presentati dai legami a idrogeno forti) ed esaminare le perturbazioni strutturali che strati sottili di tali sostanze subiscono per compressione fra due dischi di KBr.

Una opportuna tecnica di indagine sperimentale è stata messa a punto allo scopo.

Come primo esempio di sostanza caratterizzata da legami a idrogeno deboli è stata scelta l' α -glicina, in quanto possiede allo stato solido — come si dirà meglio nella parte di questa Nota riguardante la discussione — una struttura a strati; le molecole che sono situate in uno stesso strato interagiscono fra loro tramite legami a idrogeno $\overset{+}{\text{N}}\text{—H}\cdots\text{O}^-$ piuttosto forti, mentre gli strati sono « legati » insieme da legami a idrogeno deboli, del tipo biforcuto [2]



(*) Istituto Policattedra di Scienze chimiche per l'ingegneria — Facoltà di Ingegneria di Genova — Centro Studi di chimica e chimica fisica applicata del C.N.R.

(**) Nella seduta del 20 febbraio 1971.

Pertanto la glicina è da considerare un sistema molecolare caratterizzato da legami a idrogeno deboli soltanto per quanto riguarda le interazioni strato-strato.

Dal punto di vista applicativo-chimico-tecnologico la glicina costituisce il primo termine di una serie di derivati con proprietà ferroelettriche [3]; da quello biologico, invece, essa costituisce il primo termine degli α -amminoacidi, cioè dei costituenti fondamentali delle proteine.

L'indagine sulle modificazioni strutturali che tale sostanza può subire in condizioni sperimentali opportune può perciò costituire l'avvio per un più vasto programma di ricerca riguardante i sistemi molecolari di interesse chimico-applicativo nel senso più vasto della parola.

PARTE SPERIMENTALE

La glicina usata per queste esperienze è un prodotto RP (reattivo puro) della Carlo Erba.

Poiché in letteratura sono descritte diverse modificazioni poliforme della glicina (modificazione α [4, 5], modificazione β [6, 7, 8], modificazione γ [9, 10, 11]) delle quali quella α è la più nota, comune e stabile a temperatura ambiente, l' α -glicina è stata da noi ottenuta, secondo il metodo descritto in letteratura, facendo cioè cristallizzare da una soluzione acquosa il prodotto commerciale RP: lo spettro u.r. di tale modificazione è riportato, tra 2 e 15 μ , in fig. 1, usando emulsioni in nujol e tripen.

Per ottenere gli spettri u.r. di strati sottili della sostanza, compressi fra due dischi di alogenuro alcalino (KBr), è stata messa a punto una nuova tecnica, che qui brevemente viene descritta.

Su un disco di KBr di buona trasparenza in u.r., ottenuto per compressione (a 10.000 Kg/cm², per 5 minuti, sotto vuoto) dell'alogenuro alcalino (KBr, prodotto Erba RP) in precedenza fuso in crogiuolo coperto di porcellana, immediatamente raffreddato e successivamente macinato in un mulino a vibratore con capsula e palline d'agata, viene depositato direttamente uno strato sottile policristallino di α -glicina finemente suddivisa. Lo strato viene quindi ricoperto con una nuova quantità di KBr (corrispondente a quella necessaria per formare il disco supporto) e il tutto viene compresso alle stesse condizioni sopracitate. Una normale pressa ad olio e un pasticcatore fornito dalla Casa Leitz, quale accessorio per lo spettrometro u.r., che produce dischi del diametro di 2 cm, sono stati usati per queste esperienze.

Uno strato sottile di α -glicina, depositato su un disco di KBr, e il cui spettro coincide con quello di fig. 1, non si modifica sostanzialmente quando lo strato venga compresso fra due dischi di KBr.

Al contrario, uno strato sottile di α -glicina, che sia stata finemente macinata e lasciata esposta all'aria (umida) per più giorni, subisce delle marcate modificazioni - deducibili dallo spettro u.r. - quando venga compresso fra due dischi di KBr: in fig. 2 *a* è riportato lo spettro u.r., fra 5,5 e 15 μ , di tale

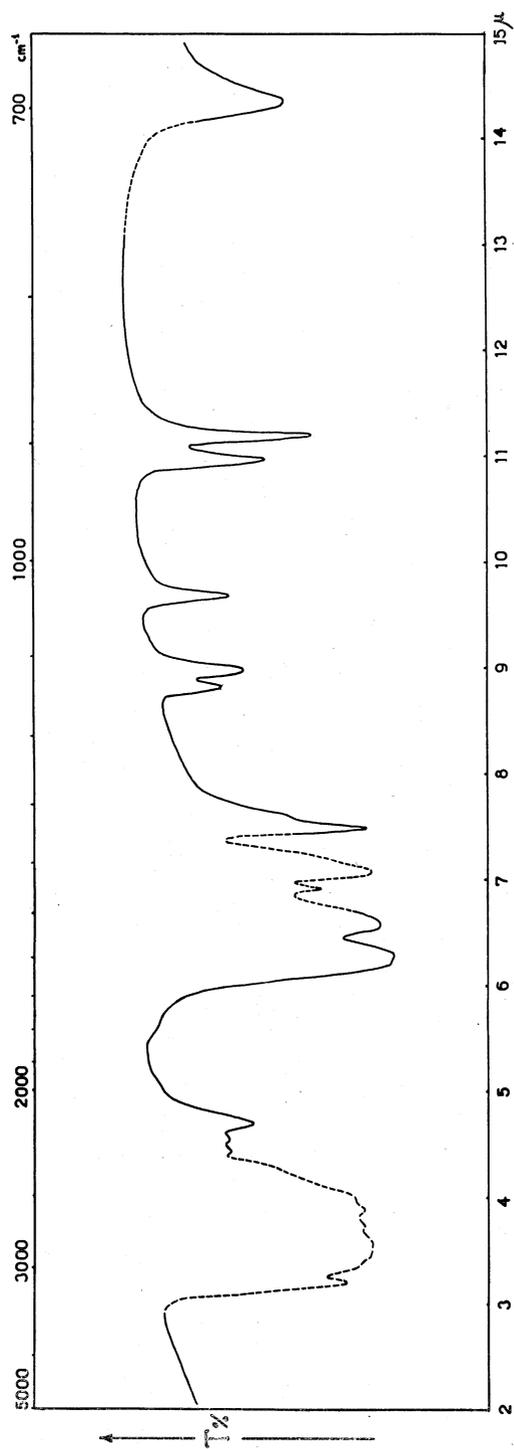


Fig. I. — Spettro u.r. di α -glicina:
— emulsione in nujol,
--- emulsione in triphen.

strato sottile non compresso e depositato su un disco di KBr e in fig. 2 *b* lo spettro u.r. dello stesso strato dopo che è stato compresso fra due dischi di KBr e a modificazioni spettroscopiche ultimate⁽¹⁾.

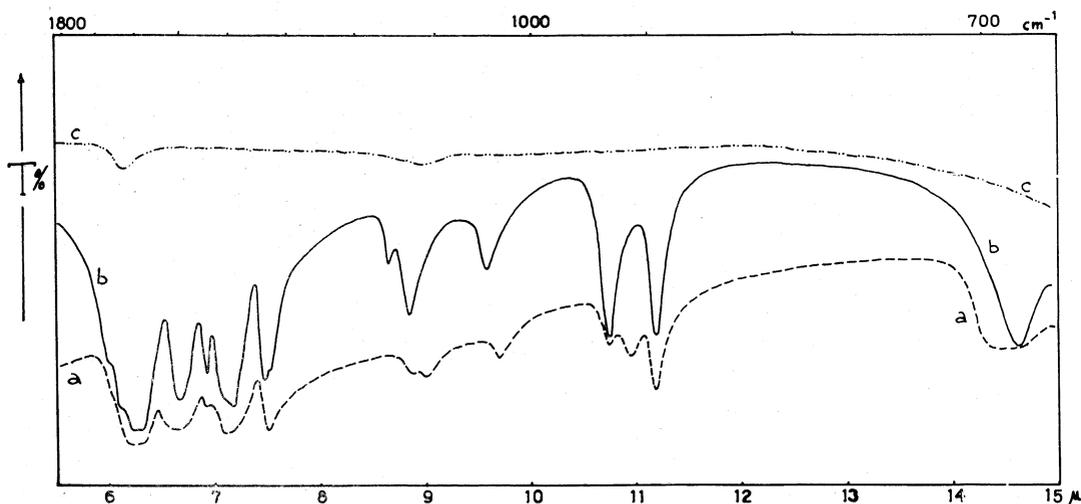


Fig. 2. - Spettri u.r. di: *a*) strato sottile di α -glicina su disco di KBr (il campione è stato in precedenza finemente macinato e lasciato all'aria per più giorni); *b*) strato sottile di α -glicina compresso fra due dischi di KBr a modificazioni spettroscopiche ultimate; *c*) disco di KBr (i deboli assorbimenti sono principalmente dovuti ad acqua).

In fig. 3 vengono invece riportati gli spettri u.r., fra 2 e 15 μ , dello strato compresso, registrati (con la più alta velocità di escursione di $\sim 3 \mu/\text{min.}$) in tempi successivi, iniziando immediatamente dopo la compressione e via via fino a modificazioni spettroscopiche ultimate. Uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in NaCl e CsBr è stato principalmente utilizzato per la registrazione degli spettri fra 2 e 25 μ ⁽²⁾; alcune misure spettrometriche sono state anche ripetute, utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer modello 225, al fine di ottenere una miglior risoluzione degli spettri fra 2 e 6 μ .

DISCUSSIONE

Risulta evidente, dalla successione degli spettri di fig. 3, la presenza di più punti isobestici che evidenziano la trasformazione dello strato sottile di α -glicina compresso fra due dischi di KBr verso una specie caratterizzata dallo spettro di fig. 2 *b*.

(1) È interessante osservare come lo spettro di fig. 2 *a* (che si riferisce ad uno strato di α -glicina lasciata in precedenza esposta all'aria sotto forma di polvere finemente suddivisa) non sia del tutto coincidente con quello di fig. 1 (proprio dell' α -glicina), in quanto compaiono nel primo, assai poco intense, le bande di assorbimento che caratterizzano lo spettro di fig. 2 *b* (α -glicina modificata per compressione fra due dischi di KBr).

(2) Il limite di 25 μ è condizionato dalla trasparenza dell'alogenuro alcalino - KBr - usato.

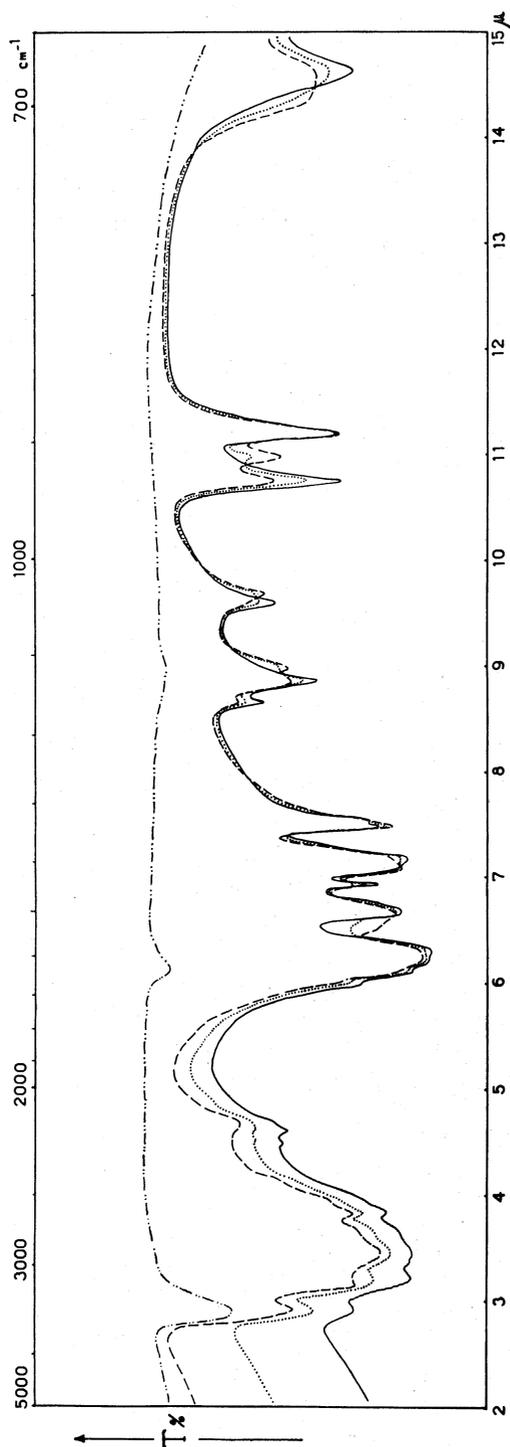


Fig. 3. - Spettri u.r. dello strato sottile di fig. 2 *a* registrati subito dopo la compressione fra due dischi di KBr:

- immediatamente dopo la compressione;
- 15 minuti dopo la compressione;
- 30 minuti dopo la compressione (spettro coincidente con quello di fig. 2 *b*);
- · - · - · - spettro u.r. del disco di KBr (i deboli assorbimenti sono principalmente dovuti ad acqua).

Per meglio evidenziare questa trasformazione, in fig. 4 vengono tabulati, tra 5,5 e 15 μ , gli spettri u.r. di uno strato sottile non compresso di α -glicina non esposta in precedenza all'aria (fig. 4*a*; spettro coincidente con quello di fig. 1), di uno strato sottile non compresso di α -glicina ma in precedenza esposta all'aria, finemente macinata, per alcuni giorni (fig. 4*b*; spettro coincidente con quello di fig. 2*a*), e infine dello stesso strato compresso fra due dischi di KBr e a modificazioni spettroscopiche ultimate (fig. 4*c*; spettro coincidente con quello di fig. 2*b*). Nella stessa figura vengono anche riportate le assegnazioni vibrazionali fondamentali dell' α -glicina sulle quali concorda la letteratura [12-16].

È necessario, ai fini di una indagine vibrazionale di confronto degli spettri di fig. 4, riferirsi alla struttura cristallina dell' α -glicina e agli spettri u.r. delle principali specie che da essa possono derivare.

L' α -glicina, monoclina, è costituita allo stato solido da unità dipolari $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, che occupano le posizioni del reticolo (gruppo spaziale $P2_1/n$, $z = 4$) interagendo con legami a idrogeno piuttosto forti $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ in uno stesso strato (2,768 e 2,850 Å) e con legami a idrogeno deboli biforcati $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ fra strati diversi (2,949 e 3,074 Å) [4, 5].

Gli atomi di carbonio e di ossigeno di ciascuna unità sono complanari e giacciono praticamente nel piano dello strato cui l'unità dipolare si riferisce, mentre l'atomo di azoto è di 0,436 Å al di fuori di questo piano.

Lo sfasamento degli atomi di azoto dal piano dello strato caratterizza l'interazione fra i vari strati nel cristallo, nel senso che i legami a idrogeno biforcati $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ si stabilizzano di preferenza fra l'idrogeno dell'atomo di azoto nello strato in esame e gli atomi di ossigeno di uno solo dei due strati adiacenti, in modo da formare una successione di doppi strati.

Lo spettro u.r. dell' α -glicina può essere discusso - come mostra la fig. 4*a* - nei termini dei modi vibrazionali dei gruppi $^+\text{NH}_3$, CH_2 , COO^- e di quelli dello scheletro N^+CC , tenendo conto degli effetti comportati sia dai legami a idrogeno, sia dagli accoppiamenti vibrazionali (3). Lo spettro u.r. dell' α -glicina modificata per compressione fra due dischi di KBr (fig. 4*c*), coincide, come numero di bande, praticamente con quello di fig. 4*a* (α -glicina non modificata), anche se esse risultano più o meno modificate in intensità, e spostate per quanto riguarda i numeri d'onda dei massimi (4). Inoltre lo spettro di fig. 4*c* non contiene gli assorbimenti caratteristici della specie $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ [14]-ione glicinio - che si origina per protonazione della glicina, né della specie $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ [18], che si origina per deprotonazione della stessa, né della specie $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ [19], cioè della glicina in forma

(3) A questo riguardo vedasi in letteratura l'attribuzione delle bande nell'intervallo spettrale fra 3300 e 1900 cm^{-1} , che risulta piuttosto dibattuta [14, 16, 17].

(4) Lo spettro di fig. 4*b*, presentando gli assorbimenti propri degli spettri di fig. 4*a* e 4*c*, può essere discusso sulla base delle specie che caratterizzano quest'ultimi spettri.

non polare, né infine le bande caratteristiche della poliglicina $(\text{NHCH}_2\text{CO})_n$ [20, 21], che si forma per polimerizzazione della glicina.

Si può pertanto arguire che la compressione dello strato di α -glicina non comporta modificazioni della unità strutturale $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ nel senso della formazione di eventuali specie ioniche $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ e $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$

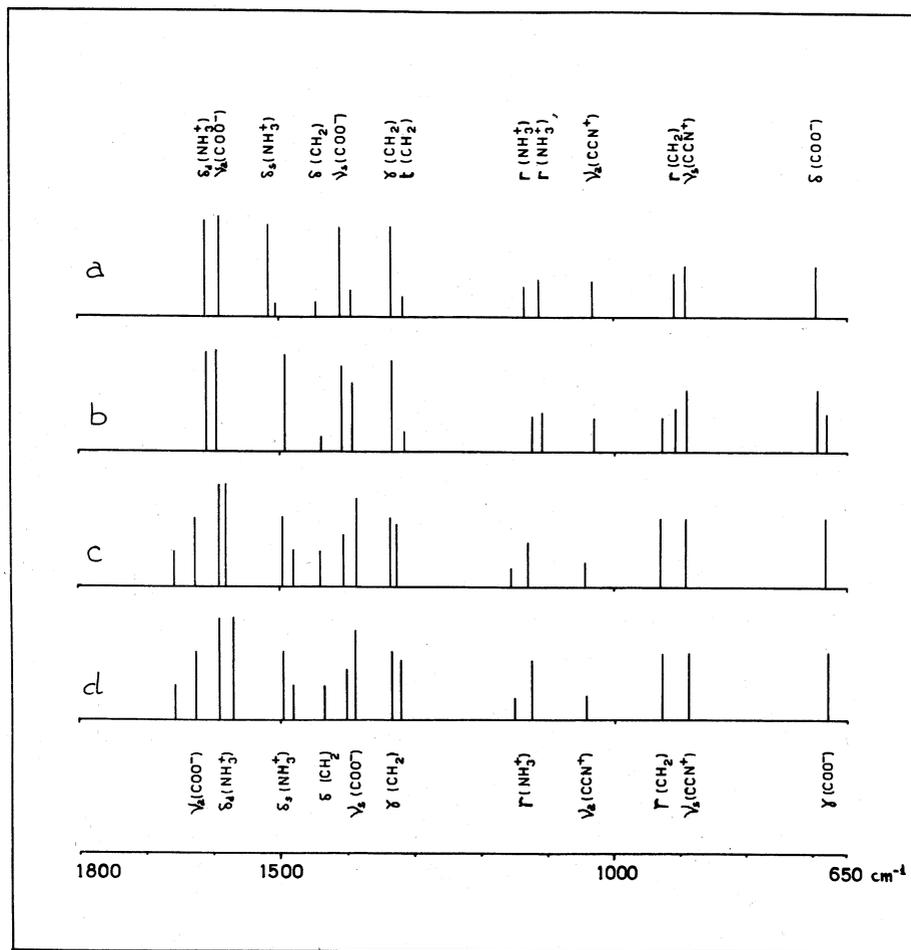


Fig. 4. - Spettri u.r. di: *a*) α -glicina (corrispondente allo spettro di fig. 1); *b*) strato sottile di α -glicina depositato su disco di KBr (corrispondente allo spettro di fig. 2 *a*); *c*) strato sottile di α -glicina compressa fra due dischi di KBr a modificazioni spettroscopiche ultimate (corrispondente allo spettro di fig. 2 *b*); *d*) γ -glicina.

(che per bilancio di massa e di carica dovrebbero esistere in coppia), né di eventuali specie non polari $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, né di eventuali polimeri $(\text{NHCH}_2\text{CO})_n$.

L'unità strutturale della specie che caratterizza lo spettro di fig. 4 *c* deve essere pertanto riferita sempre alla specie ionica $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, anche se le modificazioni in frequenza (numeri d'onda) e in intensità delle bande,

rispetto a quelle dell' α -glicina non modificata (fig. 4a), sono indice di un certo grado di interazione fra le unità stesse diverso da quello che si verifica per l' α -glicina.

Al fine di mettere in evidenza questo diverso grado di interazione fra le unità $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, si può osservare che nella zona dello spettro u.r. compresa fra 1700 e 1550 cm^{-1} , dove nello spettro dell' α -glicina vengono a cadere le bande proprie delle oscillazioni fondamentali $\delta_a(\text{NH}_3^+)$ (deformazione angolare degenera del gruppo NH_3^+) a 1610 cm^{-1} e $\nu_a(\text{COO}^-)$ (stretching antisimmetrica del gruppo COO^-) a 1589 cm^{-1} , si riscontrano, nello spettro u.r. dell' α -glicina modificata per compressione due assorbimenti a 1657 e 1626 cm^{-1} , e due più intense bande, parzialmente sovrapposte, con massimi a 1590 e a 1578 cm^{-1} .

Le altre bande attribuibili a vibrazioni fondamentali del gruppo- NH_3^+ , cioè alla vibrazione $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ (deformazione angolare simmetrica) e a quella $r(\text{rocking})(\text{NH}_3^+)$, si spostano da 1515 e $1133-1111\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente a 1495 e a $1155-1128\text{ cm}^{-1}$, passando dallo spettro dell' α -glicina non modificata di fig. 4a a quello dell' α -glicina modificata per compressione di fig. 4c.

E così le oscillazioni fondamentali $\delta(\text{CH}_2)$, $\gamma(\text{wagging})(\text{CH}_2)$, $t(\text{twisting})(\text{CH}_2)$ e $r(\text{CH}_2)$, che nello spettro dell' α -glicina non modificata originano le bande di assorbimento a 1445 , 1332 , 1315 , 909 cm^{-1} , possono essere attribuite alle bande che si trovano a 1439 , 1335 , 1325 , 931 cm^{-1} nello spettro u.r. dell' α -glicina modificata per compressione.

Per quanto riguarda le bande attribuite alle oscillazioni $\nu_s(\text{COO}^-)$ e $\delta(\text{COO}^-)$, esse passano da 1409 e 695 cm^{-1} (α -glicina non modificata) a 1385 e 681 cm^{-1} (α -glicina modificata per compressione).

Infine, per quanto riguarda le bande attribuibili alle oscillazioni stretching dello scheletro, $\nu_a(\text{CCN}^+)$ e $\nu_s(\text{CCN}^+)$, si nota uno spostamento da 1031 e 892 cm^{-1} (α -glicina non modificata) a 1042 e 893 cm^{-1} (α -glicina modificata per compressione).

Risulta evidente, da quanto sopra esposto, che le maggiori perturbazioni sono osservabili sulle bande dovute alle oscillazioni $\nu_a(\text{COO}^-)$, $\nu_s(\text{COO}^-)$ e $\delta(\text{COO}^-)$ da una parte, e sulle bande dovute alle oscillazioni $\delta_a(\text{NH}_3^+)$, $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ e $r(\text{NH}_3^+)$, dall'altra.

Questo comportamento indica perciò un diverso grado di interazione fra le unità dipolari $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, in quanto sono proprio i gruppi $-\text{NH}_3^+$ e $-\text{COO}^-$ a stabilire tali interazioni nella α -glicina modificata per compressione.

L'indagine spettrometrica u.r. delle diverse forme polimorfe - α , β , γ - della glicina (di cui sono note le strutture cristalline [4, 5, 7-11]), che si differenziano per il grado di interazione fra le unità dipolari $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (comuni a tutte e tre le forme) può costituire un valido aiuto nello stabilire le modificazioni che l' α -glicina subisce per effetto della compressione.

Fra le tre forme polimorfe, la struttura della γ -glicina si distingue maggiormente da quella delle rimanenti, α e β , che possiedono, invece strutture cristalline molto simili. La β -glicina, infatti, cristallizza - come l' α -glicina -

in strati (gruppo spaziale P_{21} , $z = 2$), in cui le unità dipolari $^+H_3NCH_2COO^-$ sono tenute insieme da legami a idrogeno $^+N-H \cdots O^-$ piuttosto forti. Legami a idrogeno biforcati deboli, $^+N-H \cdots O^-$, tengono a loro volta uniti gli strati l'un l'altro ed è solo l'impacchettamento di questi strati a differenziare le strutture cristalline delle modificazioni α e β dello amminoacido.

La γ -glicina cristallizza invece sotto forma di catene elicoidali (gruppo spaziale P_{31} , o P_{32} , $z = 3$) in cui ciascun atomo di azoto è circondato da cinque atomi di ossigeno, due dei quali formano legami a idrogeno $^+N-H \cdots O^-$ piuttosto forti e tengono unite le unità dipolari nella catena, un terzo atomo forma un legame a idrogeno $^+N-H \cdots O^-$ più debole fra catena e catena, e i rimanenti due interagiscono elettrostaticamente col gruppo $-NH_3^+$ e cooperano alla unione fra le catene.

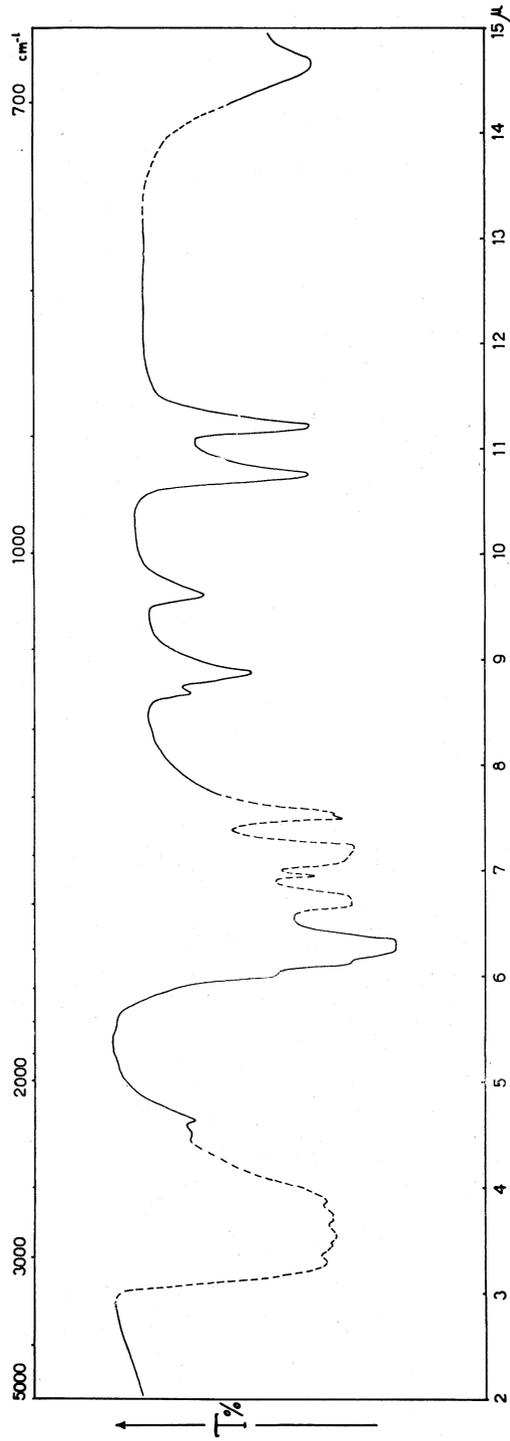
Delle tre forme poliforme della glicina è noto, in letteratura, lo spettro u.r. della modificazione α e solo in un caso – per quanto ci risulti – quello della modificazione γ , relativamente a misure di dicroismo di un cristallo singolo di γ -glicina, da 1700 a 450 cm^{-1} [12]. Non ci risulta che sia stato descritto lo spettro u.r. della β -glicina, e ciò è comprensibile se si pensa alla facilità con cui questa modificazione si trasforma all'aria (preferenzialmente nella forma α), e per macinazione del campione, operazione richiesta nelle usuali tecniche di registrazione degli spettri u.r..

Lo spettro u.r. della γ -glicina – che siamo riusciti ad ottenere dopo ripetuti tentativi intesi a stabilire le condizioni sperimentali più opportune che non sempre vengono descritte in letteratura – presenta marcate differenze da quello della forma α , in accordo con i risultati roentgenografici. Lo spettro u.r. della γ -glicina da noi ottenuto coincide praticamente con quello unico riportato in letteratura [12], e viene espresso per intero, fra 2 e $15\ \mu$, in fig. 5, e tabulato in fig. 4d, assieme alle assegnazioni vibrazionali proposte dagli AA. sopracitati [12] ⁽⁵⁾.

Dalla fig. 4 si può allora facilmente osservare come nello spettro della γ -glicina, rispetto a quello della modificazione α , si abbia un innalzamento della frequenza dell'oscillazione $\nu_a(COO^-)$ e un abbassamento di quella della oscillazione $\nu_s(COO^-)$, e tale comportamento è indice del rafforzamento, nella γ -glicina rispetto all' α , di uno dei due legami carbonio ossigeno e dello indebolimento dell'altro, in accordo con le misure di raggi X [11]. Meno evidente risulta il collegamento fra risultato spettroscopico e roentgenografico relativamente alle altre vibrazioni fondamentali dei gruppi $-NH_3^+$ e $-COO^-$ della molecola, che non sono del tipo « stretching ».

Ma ciò che sorprende è l'osservare come lo spettro u.r. della γ -glicina coincida sostanzialmente con quello della modificazione α che sia stata fine-

(5) Occorre osservare come in base alle misure di dicroismo la banda che nello spettro u.r. della γ -glicina compare a 680 cm^{-1} sia stata attribuita alla oscillazione $\gamma(COO^-)$ piuttosto che a quella $\delta(COO^-)$. Una analoga inversione nella attribuzione delle bande $\delta(COO^-)$ e $\gamma(COO^-)$ dell' α -glicina è stata recentemente proposta sempre in base a misure di dicroismo [22].

Fig. 5. - Spettro u.r. di γ -glicina:

— emulsione in nujol,
--- emulsione in triphen.

mente suddivisa, esposta all'aria e quindi compressa fra due dischi di KBr: tale coincidenza risulta evidente sia dal confronto degli spettri tabulati in fig. 4 *c* e 4 *d*, sia dal confronto di quelli riportati per esteso nelle figure 2 *b* e 5. Essa inoltre è anche confermata dalla coincidenza, fra lo spettro della γ -glicina e quello dell' α -glicina compressa fra due dischi di KBr, nella regione fra 15 e 25 μ dove compaiono le stesse bande (a 606, 555 e 500 cm^{-1}), mentre nello spettro u.r. della modificazione α sono presenti assorbimenti a numeri d'onda in parte diversi (608, 515 e 502 cm^{-1}).

Anche lo spettro u.r. di fig. 4 *b*, che si riferisce ad uno strato sottile di α -glicina lasciata esposta in precedenza, finemente macinata, per più giorni all'aria, contiene sia le bande della modificazione γ (meno intense), sia quelle della modificazione α (più intense): pertanto questo strato sottile può essere caratterizzato dalla presenza di un certo numero di « centri strutturali » tipici della γ -glicina in un sistema cristallino in cui predomina il motivo strutturale della modificazione α .

Il fenomeno osservato, per cui lo strato di α -glicina compressa fra due dischi di KBr si trasforma completamente in γ -glicina, non è, a prima vista, di facile interpretazione, anche se la γ -glicina può costituire, assieme alla modificazione α , una forma stabile a temperatura ambiente.

Occorre ricordare che la trasformazione è osservabile soltanto per lo strato compresso fra due dischi di KBr di un campione di α -glicina lasciata esposta, finemente suddivisa, all'aria per più giorni, in modo che inizino a comparire nello spettro le più intense bande della γ -glicina (vedasi fig. 4 *b*). La trasformazione della glicina dalla modificazione α a quella γ per l'amminoacido esposto all'aria sotto forma di polvere finemente suddivisa avviene soltanto in piccola parte e probabilmente essa dipende sia dal grado di macinazione del campione, sia dalla interazione glicina-vapor acqueo. Sull'argomento abbiamo in corso altre esperienze sulle quali si riferirà in una prossima Nota.

Per spiegare il completamento di questa trasformazione per mezzo della compressione, dello strato fra due dischi di KBr occorre considerare diversi fattori, fra i quali i principali sono:

- 1) effetto della pressione esercitata sullo strato sottile da parte dei dischi di KBr;
- 2) effetto della superficie del disco di KBr.

Il primo effetto - pressione - è evidenziabile comprimendo (ad esempio a 20.000 Kg/cm², sotto vuoto, per 5 minuti) da solo (cioè senza KBr) un campione di α -glicina che in precedenza sia stato lasciato, finemente suddiviso, all'aria per più giorni, in modo da mostrare lo spettro u.r. tipico di fig. 4 *b*.

Gli spettri u.r. di emulsioni in nujol e tripen di un simile campione precedentemente compresso mostrano le bande di assorbimento della γ -glicina con una intensità relativa maggiore - anche se di poco - di quelle presenti nello spettro u.r. del campione non pressato. Non si è mai verificato però di rilevare una completa trasformazione della glicina dalla forma α a quella γ per solo effetto della pressione.

Evidentemente l'effetto della pressione è quello di favorire la distribuzione delle unità dipolari $+H_3NCH_2COO^-$ che interagiscono fra loro secondo il motivo strutturale della glicina in un sistema cristallino prevalentemente del tipo dell' α -glicina, dove sono però presenti centri strutturali propri della modificazione γ .

Con ogni probabilità l'effetto della pressione si fa risentire maggiormente sui legami a idrogeno biforcati dell' α -glicina, che sono i più deboli e che presiedono alle interazioni fra gli strati, per trasmettersi poi a quelli più forti nei piani degli strati.

Per quanto riguarda l'effetto della superficie del disco di KBr è interessante osservare come campioni uguali di α -glicina, finemente macinati ed esposti all'aria per più giorni nelle stesse condizioni, si trasformino assai poco nella forma γ se il campione è miscelato con il KBr, come è richiesto nella usuale tecnica del disco pressato, mentre si trasformano completamente se il campione è distribuito, sotto forma di strato sottile, fra due dischi di KBr pressati secondo la tecnica descritta in questa Nota.

Questo comportamento è stato verificato su un certo numero di esperienze tutte concordanti fra loro.

Quale prima ipotesi per spiegare il fenomeno, che ci riserviamo di avvalorare attraverso altre misure che abbiamo in corso, si può pensare ad una interazione fra gli « stati elettronici superficiali » del disco di KBr (da comprendere anche l'acqua adsorbita) e quelli dello strato sottile di glicina. Il fenomeno pertanto potrebbe essere inquadrato nella teoria degli stati elettronici superficiali, che è stata ripresa ed elaborata dal nostro nucleo di lavoro nel caso dei fenomeni superficiali cui partecipa il cloruro di alluminio [23], e dovrebbe interessare in particolar modo gli stati superficiali di cristalli ionici [24, 25] e le interazioni fra stati superficiali di solidi in intimo contatto fra loro [26].

Gli AA. ringraziano vivamente il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna, per l'ospitalità loro concessa nell'esecuzione di alcune misure.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427 (1970).
- [2] Per una review sui legami a idrogeno biforcati veda: W. C. HAMILTON e J. A. IBERS, « Hydrogen Bonding in Solids », W. A. Benjamin, New York 1968.
- [3] F. JONA e G. SHIRANE, « Ferroelectric Crystals », Pergamon Press, New York 1962.
- [4] G. ALBRECHT e R. B. COREY, « J. Amer. Chem. Soc. », 61, 1087 (1939).
- [5] B. E. MARSH, « Acta Cryst. », 11, 654 (1958).
- [6] E. FISCHER, « Chem. Ber. », 38, 2917 (1905).
- [7] J. D. BERNAL, « Z. Kristallogr. », 78, 363 (1931).
- [8] Y. IITAKA, « Acta Cryst. », 13, 35 (1960).
- [9] Y. IITAKA, « Proc. Jap. Acad. », 30, 109 (1954).
- [10] Y. IITAKA, « Acta Cryst. », 11, 225 (1958).

- [11] Y. IITAKA, « Acta Cryst. », *14*, 1 (1961).
- [12] M. TSUBOI, T. ONISHI, I. NAKAGAWA, T. SHIMANOUCI e S. MIZUSHIMA, « Spectrochim. Acta », *12*, 253 (1958).
- [13] S. SUZUKI, T. SHIMANOUCI e T. TSUBOI, « Spectrochim. Acta », *19*, 1195 (1963).
- [14] R. K. KHANNA, M. HORAK e E. R. LIPPINCOTT, « Spectrochim. Acta », *22*, 1759 (1966).
- [15] B. DUPUY e C. GARRIGON-LAGRANGE, « J. chim. phys. », *64*, 1509 (1967).
- [16] B. DUPUY e C. GARRIGON-LAGRANGE, « J. chim. phys. », *65*, 450 (1968).
- [17] R. S. KRISHNAM e K. KRISHNAM, « Proc. Indian Acad. Sci. », *60*, 11 (1941).
- [18] B. DUPUY, C. CASTINEL e C. GARRIGON-LAGRANGE, « Spectrochim. Acta », *25 A*, 571 (1969).
- [19] Y. GRENE, J. C. LASSEGUES, e C. GARRIGON-LAGRANGE, « J. Chem. Phys. », *53*, 2980 (1970).
- [20] E. R. BLOUT e S. G. LINSLEY, « J. Amer. Chem. Soc. », *74*, 1946 (1952).
- [21] M. ASAI, M. TSUBOI, T. SHIMANOUCI e S. MIZUSHIMA, « J. Phys. Chem. », *59*, 322 (1955).
- [22] U. STAHLBERG e E. STEGER, « Spectrochim. Acta », *23 A*, 475 (1967).
- [23] A. BERTOLUZZA, *L'adsorbimento chimico su cloruro di alluminio solido e anidro nei riguardi della catalisi eterogenea in reazioni di tipo Friedel-Crafts: stato di avanzamento sperimentale e teorico del problema*, « Atti Accad. Naz. dei XL », 1-71 (1969).
- [24] J. D. LEVINE e P. MARK, « Phys. Rev. », *144*, 751 (1966).
- [25] P. MARK, « J. Phys. Chem. Solids », *29*, 689 (1968).
- [26] S. G. DAVISON e Y. C. CHENG, « Intern. J. Quantum Chem. », *2* (Symposium) 303 (1968).