

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA  
BONINO, CONCEZIO FOGNANO

## **Sulle modificazioni strutturali presentate da films di glioma in presenza di vapor acqueo. Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.3, p. 325–336.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1971\\_8\\_50\\_3\\_325\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_3_325_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/>



**Chimica.** — *Sulle modificazioni strutturali presentate da films di glicina in presenza di vapor acqueo.* Nota II di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*), GIOVANNI BATTISTA BONINO (\*\*), e CONCEZIO FOGNANO (\*\*\*), presentata (\*\*\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of glycine films in presence of water vapour show considerable modifications which depend upon the preparation conditions of the films and also upon the water vapour pressure.

A glycine film, obtained by slow sublimation, is transformed into the  $\alpha$  modification (only at a fixed water vapour pressure), while a glycine film obtained by rapid sublimation is transformed into both  $\alpha$  and  $\gamma$  modifications (at a fixed water vapour pressure), and into  $\gamma$  modification only (at a saturated water vapour pressure).

These transformations have been pointed out by means of the i.r. spectra of  $\alpha$  and  $\gamma$  glycine modifications.

It has also been supposed that a glycine film (obtained either by rapid or by slow sublimation) corresponds to the  $\beta$  modification; the behaviour of the i.r. spectra between  $3100-3200\text{ cm}^{-1}$  supports such a hypothesis.

There has also been suggested a mechanism for  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$  glycine transformations; such a mechanism involves water vapour, the structures of the polymorphic glycine modifications and the structural properties of the films.

In una precedente indagine apparsa su questi Rendiconti [1] si era osservato che un campione di  $\alpha$ -glicina, finemente suddivisa e lasciata esposta all'aria (umidità atmosferica) per più giorni, si trasformava parzialmente nella forma  $\gamma$ ; la trasformazione era completa se lo stesso campione veniva successivamente compresso, sotto forma di strato sottile, fra due dischi di KBr (1). Al contrario un campione di  $\alpha$ -glicina, non trattata nel senso sopra-detto, non subiva per compressione una analoga trasformazione.

In quella sede [1] si era avanzata l'ipotesi di una interazione glicina-acqua, sia sotto forma di vapor acqueo (umidità atmosferica) per spiegare le leggere modificazioni che l' $\alpha$ -glicina subisce quando finemente suddivisa venga lasciata esposta all'aria, sia sotto forma di film in superficie al disco di KBr, per spiegare la completa trasformazione dalla forma  $\alpha$  a quella  $\gamma$  che uno strato sottile di  $\alpha$ -glicina, dopo trattamento all'aria, subisce per compressione fra due dischi di KBr.

A sostegno di questa ipotesi si riportano in questa Nota alcune considerazioni di natura spettroscopica ultrarossa atte a mettere in evidenza le modificazioni strutturali che films di glicina - ottenuti con una opportuna tecnica

(1) Per la tecnica sperimentale usata vedasi la Nota precedente [1].

(\*) Ricercatore Capo del CNR al Centro Studio chimica e chimica fisica applicata alle caratteristiche di impiego dei materiali.

(\*\*) Direttore dell'Istituto di Scienze chimiche per l'Ingegneria - Facoltà Ingegneria Genova.

(\*\*\*) Centro Raman dell'Istituto Chimico G. Ciamician - Università di Bologna.

(\*\*\*\*) Nella seduta del 13 marzo 1971.

sperimentale - subiscono in presenza di vapor acqueo, a diverse pressioni di vapore.

Il problema è di notevole interesse non solo per l'aspetto teorico ma anche e soprattutto per quello chimico-applicativo ch'esso presenta, in particolare modo nella interpretazione - tuttora poco nota - del ruolo che gioca l'acqua nella struttura e proprietà dei complessi sistemi biologici, ruolo di cui questo nucleo di ricerca si è occupato anche recentemente [2] e che sta riscuotendo grande attenzione nella letteratura scientifica contemporanea [3].

#### PARTE SPERIMENTALE

Films di glicina sono stati ottenuti sia per lenta sublimazione, sia per sublimazione rapida del prodotto commerciale RP.

Nel primo caso - lenta sublimazione - è stata usata una tecnica particolare, che già si era sperimentata con successo nel caso della registrazione degli spettri u.r. di films di acido ortoborico  $H_3BO_3$  [4]. Un campione di glicina, finemente macinata, viene posto entro una cella a tenuta di vuoto, dotata di una intercapedine in cui viene fatto circolare del fluido siliconico riscaldato elettricamente. In questo modo il campione può essere riscaldato lentamente e fatto sublimare direttamente sulle finestre (costituite da dischi di alogenuro alcalino) della cella.

La glicina inizia a sublimare a  $\sim 135^\circ C$  (temperatura del fluido siliconico), sotto vuoto ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mmHg); in breve tempo viene a depositarsi sulle finestre della cella un film omogeneo dell'amminoacido, il cui spettro u.r. è riportato in fig. 1 a.

Nel caso, invece, della sublimazione rapida, un film di glicina si ottiene agevolmente riscaldando con la fiamma Bunsen un campione di glicina posto sulla parete (di vetro) interna della cella, in corrispondenza delle finestre.

Lo spettro u.r. di un tale film, che coincide con quello del caso precedente, è riportato in fig. 1 b.

Immettendo nella cella, a intervalli regolari di tempo, vapor acqueo a pressione via via crescente, si osserva un diverso comportamento spettroscopico nei due casi.

Lo spettro u.r. del film di glicina ottenuto per lenta sublimazione si modifica, inizialmente, soltanto nella intensità delle bande e soltanto ad una certa pressione del vapor acqueo si trasforma (completamente) anche per quanto riguarda i numeri d'onda di alcune bande (fig. 2).

Lo spettro u.r. del film di glicina ottenuto per rapida sublimazione si comporta, a basse pressioni del vapor acqueo, analogamente al caso precedente; a più alte pressioni si trasforma invece (parzialmente) in modo diverso dal caso precedente (fig. 3).

Per meglio evidenziare queste trasformazioni nuovi films sono stati posti a contatto direttamente con vapor acqueo saturo ed è stata registrata, subito dopo, una serie continua di spettri, utilizzando la più alta velocità di escursione ( $3 \mu/min$ ).

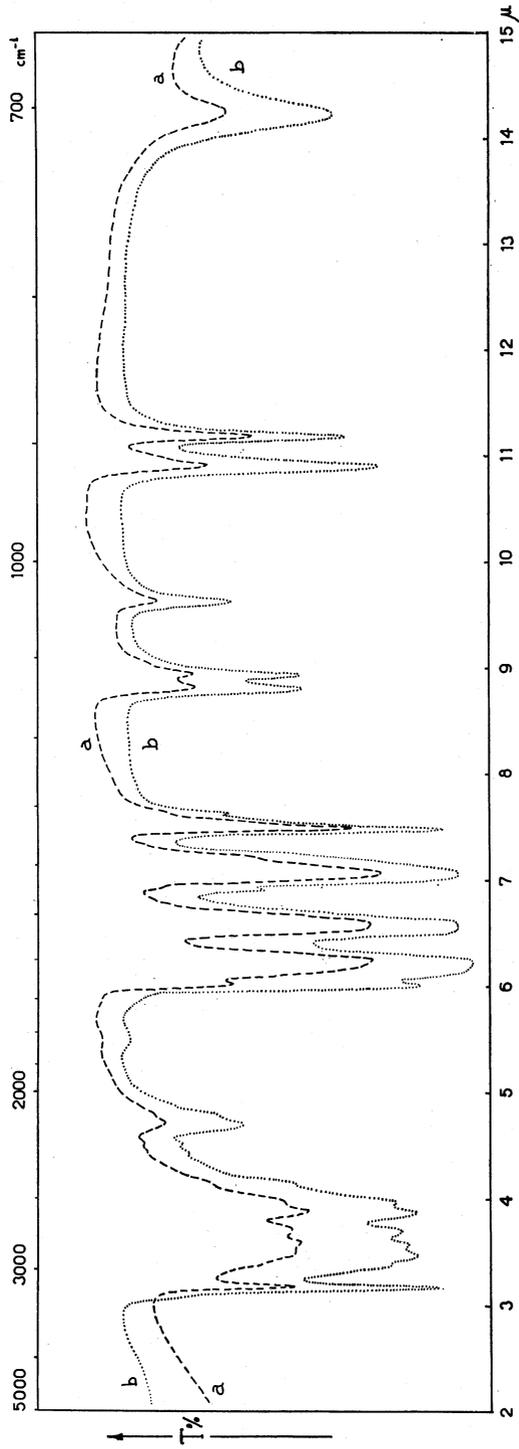


Fig. I. — Spettri i.r. di films di glicina ottenuti:

*a)* per lenta sublimazione;

*b)* per rapida sublimazione.

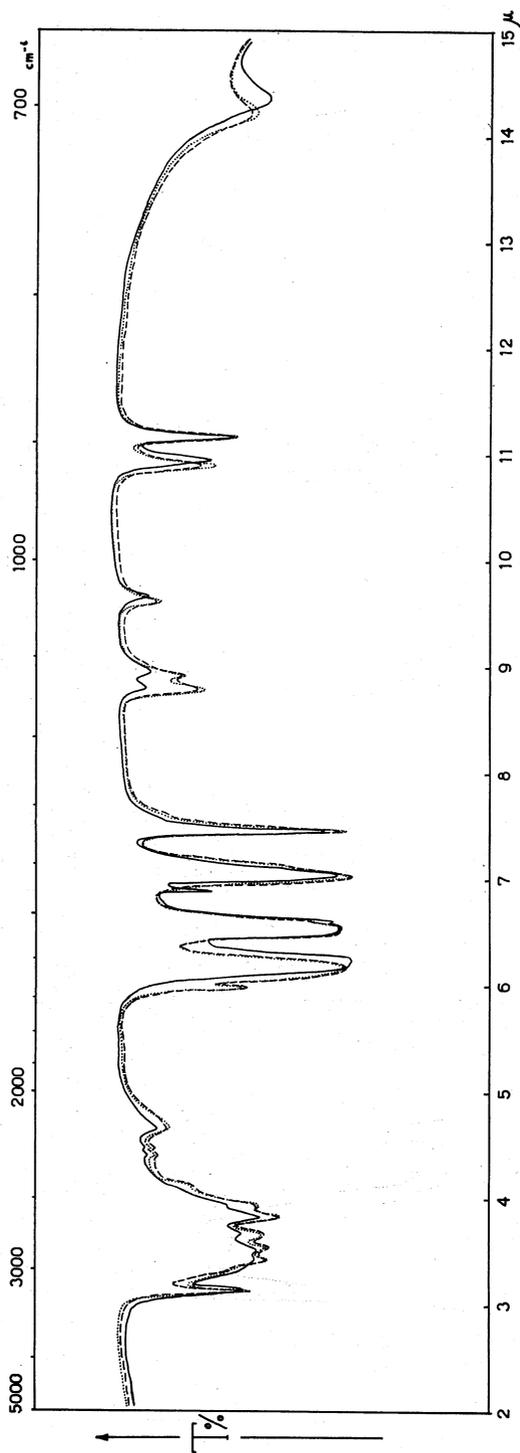


Fig. 2. - Spettri u.r. di glicina.

..... film di glicina ottenuto per lenta sublimazione;  
 ..... stesso film posto a contatto con vapor acqueo (8 mmHg) per 30 minuti;  
 ————— stesso film posto a contatto con vapor acqueo (14 mmHg) per altri 30 minuti.  
 (Non sono state indicate negli spettri le deboli componenti dovute al vapor acqueo).

Nel caso del film di glicina ottenuto per lenta sublimazione si osserva, in queste condizioni, un comportamento spettroscopico analogo al caso di fig. 2; nel caso invece del film della sostanza ottenuto per sublimazione rapida si è potuto mettere meglio in evidenza la trasformazione completa dello spettro (fig. 4) <sup>(2)</sup>.

Uno spettrometro Leitz, a doppio raggio, con ottica in NaCl e CsBr è stato usato principalmente per le misure spettroscopiche cui questa nota si riferisce; alcune misure, però, sono state ripetute su uno spettrometro Perkin-Elmer modello 225 al fine di ottenere una migliore risoluzione delle bande fra 2 e 6  $\mu$ .

Dischi di NaCl e di KBr sono stati usati come finestre per la cella di misura.

#### DISCUSSIONE

Gli spettri u.r. di films di glicina ottenuti sia per lenta (fig. 1 *a*), sia per rapida (fig. 1 *b*) sublimazione coincidono fra loro; in Tabella I (colonna *a*) viene riportato un simile spettro.

Nella colonna *b* della stessa tabella viene invece riportato lo spettro u.r. di un film di glicina ottenuto per lenta sublimazione e dopo completa trasformazione in presenza di vapor acqueo (spettro di fig. 2 relativo alla più alta pressione di vapor acqueo); nella colonna *c* lo spettro u.r. di un film di glicina ottenuto per rapida sublimazione del campione e dopo parziale trasformazione subita in presenza di vapor acqueo (spettro di fig. 3 relativo alla più alta pressione di vapor acqueo); nella colonna *d* lo spettro di un analogo film di glicina dopo completa trasformazione in presenza di vapor acqueo saturo (ultimo spettro di fig. 4). Infine nelle ultime due colonne vengono riportati gli spettri u.r. delle modificazioni polimorfe  $\alpha$  (colonna *e*) e  $\gamma$  (colonna *f*) della glicina, da noi preparate nel corso del lavoro precedente [1], assieme alle assegnazioni delle oscillazioni fondamentali sulle quali concorda la letteratura [5-8]. Per quanto riguarda le assegnazioni delle oscillazioni  $\delta$  ( $\text{COO}^-$ ) e  $\gamma$  ( $\text{COO}^-$ ) della  $\gamma$ -glicina, una recente indagine vibrazionale [25] suggerisce una inversione delle assegnazioni proposte da M. Tsuboi *et al.* [5] e riportate in Tabella I.

Il confronto degli spettri di Tabella I evidenzia chiaramente come lo spettro u.r. del film di glicina ottenuto sia per lenta, sia per rapida sublimazione del campione, non corrisponda ad alcuna delle due forme polimorfe della glicina ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) di cui sono noti gli spettri u.r. <sup>(3)</sup>.

(2) È da notare che gli spettri u.r. di glicina, parzialmente o totalmente modificatasi in presenza di vapor acqueo, rimangono immutati per evacuazione ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  mmHg) del vapor acqueo.

(3) Come si è già detto nella nota precedente [1] la modificazione  $\beta$  risulta poco stabile all'aria e si trasforma velocemente nelle altre due: tale forma si altera facilmente anche per macinazione del campione. Diventa pertanto difficile registrare lo spettro u.r. di tale forma usando le usuali tecniche sperimentali u.r. delle emulsioni in nujol e tripen.



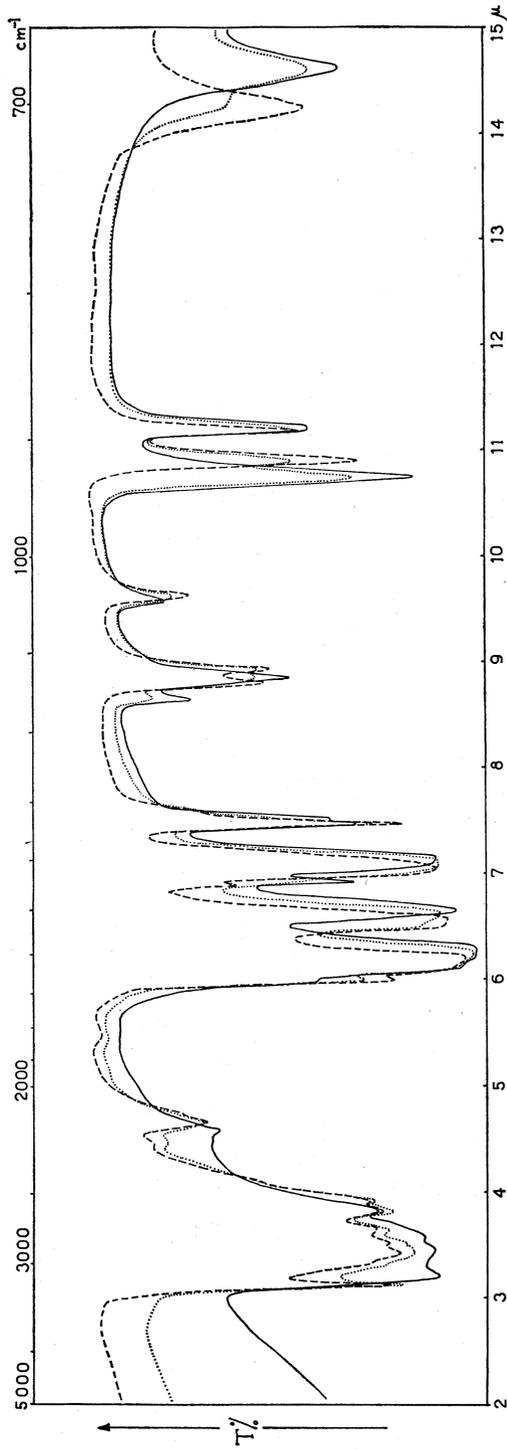


Fig. 4. - Spettri u.r. di glicina.

- - - - - film di glicina ottenuto per rapida sublimazione;  
 ————— stesso film posto a contatto con vapor acqueo (alla pressione di vapore saturo) fino a completa trasformazione (30 minuti);  
 ..... situazione intermedia.  
 (Non sono state indicate negli spettri le deboli componenti dovute al vapor acqueo).

TABELLA I. - *Spettri u.r.*

| glicina film<br>(a) | glicina film<br>(lenta subl.)<br>dopo completa trasf.<br>in presenza vapor<br>acquoso<br>(b) | glicina film<br>(rapida su-<br>blimazione)<br>dopo parziale<br>trasf. in presen-<br>za vapor<br>acquoso<br>(c) | glicina film<br>(rapida su-<br>blimazione)<br>dopo completa trasf.<br>in presenza<br>vapor acquoso<br>(d) | $\alpha$ -glicina<br>(emulsione)<br>(e)  | $\gamma$ -glicina<br>(emulsione)<br>(f)    |
|---------------------|--|--|---|--|--|
| (cm <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>-1</sup> )  | (cm <sup>-1</sup> )  | (cm <sup>-1</sup> )   | (cm <sup>-1</sup> )                      | (cm <sup>-1</sup> )                        |
| 1664 <i>m</i>       | 1610 <i>f</i>  | 1656 <i>fl</i>   | 1660 <i>fl</i>  | 1610 <i>ff</i> $\delta d(\text{NH}_3^+)$ | 1657 <i>fl</i> $\delta d(\text{NH}_3^+)$   |
| 1629 <i>f</i>       | 1590 <i>ff</i>   | 1629 <i>f</i>  | 1626 <i>f</i>   | 1589 <i>ff</i> $\nu a(\text{COO}^-)$     | 1626 <i>f</i> $\nu a(\text{COO}^-)$        |
| 1605 <i>ff</i>      | 1522 <i>ff</i>   | 1610 <i>ff</i>   | ~1600 <i>ff</i>   | 1515 <i>ff</i> $\delta s(\text{NH}_3^+)$ | 1590 <i>ff</i> } $\delta d(\text{NH}_3^+)$ |
| 1523 <i>ff</i>      | 1505 <i>m</i>  | 1585 <i>ff</i>   | ~1580 <i>ff</i>   | 1504 <i>fl</i>                           | 1570 <i>ff</i> }                           |
| 1443 <i>d</i>       | 1445 <i>d</i>  | 1523 <i>m</i>  | 1496 <i>f</i>   | 1445 <i>d</i> $\delta(\text{CH}_2)$      | 1495 <i>f</i> $\delta s(\text{NH}_3^+)$    |
| 1412 <i>ff</i>      | 1410 <i>ff</i>   | 1502 <i>f</i>  | 1480 <i>fl</i>  | 1409 <i>f</i> $\nu s(\text{COO}^-)$      | 1480 <i>fl</i>                             |
| 1389 <i>fl</i>      | 1390 <i>fl</i>   | 1485 <i>fl</i>   | 1437 <i>m</i>   | 1393 <i>fl</i>                           | 1435 <i>d</i> $\delta(\text{CH}_2)$        |
| 1335 <i>ff</i>      | 1334 <i>ff</i>   | 1445 <i>d</i>  | 1405 <i>fl</i>  | 1332 <i>f</i> $\gamma(\text{CH}_2)$      | 1402 <i>fl</i>                             |
| 1312 <i>fl</i>      | 1315 <i>fl</i>   | 1410 <i>ff</i>   | 1391 <i>f</i>   | 1315 <i>fl</i> $t(\text{CH}_2)$          | 1388 <i>f</i> $\nu s(\text{COO}^-)$        |
| 1133 <i>m</i>       | 1133 <i>d</i>  | 1396 <i>fl</i>   | 1334 <i>m</i>   | 1133 <i>d</i> $r(\text{NH}_3^+)$         | 1334 <i>f</i> $\gamma(\text{CH}_2)$        |
| 1117 <i>m</i>       | 1113 <i>d</i>  | 1334 <i>f</i>  | 1324 <i>m</i>   | 1111 <i>m</i> $r(\text{NH}_3^+)$         | 1320 <i>m</i>                              |
| 1038 <i>d</i>       | 1033 <i>d</i>  | 1319 <i>fl</i>   | 1153 <i>d</i>   | 1031 <i>m</i> $\nu a(\text{CCN}^+)$      | 1150 <i>d</i> } $r(\text{NH}_3^+)$         |
| 915 <i>m</i>        | 910 <i>m</i>   | 1152 <i>d</i>  | 1125 <i>m</i>   | 909 <i>m</i> $r(\text{CH}_2)$            | 1125 <i>m</i> }                            |
| 892 <i>f</i>        | 892 <i>f</i>   | 1130 <i>m</i>  | 1043 <i>d</i>   | 892 <i>f</i> $\nu s(\text{CCN}^+)$       | 1042 <i>d</i> $\nu a(\text{CCN}^+)$        |
| 701 <i>m</i>        | 695 <i>m</i>   | 1114 <i>d</i>  | 928 <i>f</i>  | 695 <i>f</i> $\delta(\text{COO}^-)$      | 928 <i>f</i> $r(\text{CH}_2)$              |
| 605 <i>m</i>        | 608 <i>d</i>   | 1041 <i>fl</i>   | 890 <i>m</i>  | 608 <i>m</i> $\gamma(\text{COO}^-)$      | 890 <i>f</i> $\nu s(\text{CCN}^+)$         |
| 515 <i>f</i>        | 515 <i>fl</i>  | 1032 <i>d</i>  | 682 <i>f</i>  | 515 <i>fl</i>                            | 680 <i>f</i> $\gamma(\text{COO}^-)$        |
| 477 <i>d</i>        | 503 <i>f</i>   | 928 <i>m</i>   | 606 <i>d</i>  | 502 <i>f</i> $r(\text{COO}^-)$           | 606 <i>d</i> $\delta(\text{COO}^-)$        |
|                     |  | 910 <i>f</i>   | 554 <i>d</i>  |  | 555 <i>d</i>                               |
|                     |  | 891 <i>f</i>   | 500 <i>f</i>  |  | 500 <i>f</i> $r(\text{COO}^-)$             |
|                     |  | 695 <i>f</i>   |   |  |  |
|                     |  | 683 <i>m</i>   |   |  |  |
|                     |  | 608 <i>d</i>   |   |  |  |
|                     |  | 553 <i>d</i>   |   |  |  |
|                     |  | 516 <i>fl</i>  |   |  |  |
|                     |  | 502 <i>f</i>   |   |  |  |

*ff* = fortissima; *f* = forte; *m* = media, *d* = debole; *fl* = flessio.

Sussiste tuttavia una somiglianza fra lo spettro u.r. del film ottenuto per sublimazione (Tabella I *a*) con quello della modificazione  $\alpha$  (Tabella I *e*) maggiore di quella fra lo spettro u.r. del film e spettro u.r. della modificazione  $\gamma$  (Tabella I *f*): alcune nette differenze sussistono però al di sotto dei  $650\text{ cm}^{-1}$  fra spettro u.r. del film e spettro u.r. dell'  $\alpha$ -glicina (4).

Questa somiglianza fra spettro u.r. del film e spettro u.r. della modificazione  $\alpha$  della glicina potrebbe giustificare l'ipotesi che il film fosse costituito da glicina di forma  $\beta$ , data l'analogia fra le strutture delle due forme polimorfe, che, come si è già detto in altra sede [1], si distinguono per l'ordine di impacchettamento degli strati nel reticolo cristallino, tenuti assieme da legami a

idrogeno biforcati deboli  $^+\text{N}-\text{H} \begin{array}{c} \cdots \text{O}^- \\ \cdots \text{O}^- \end{array} [13-15]$ .

Avvalorerebbe questa ipotesi il fatto che in letteratura [15] si fa cenno ad un assorbimento caratteristico per ciascuna delle tre forme polimorfe della glicina nell'intorno dei  $3000\text{ cm}^{-1}$ , e cioè alla banda a  $3180\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ -glicina),  $3154\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -glicina) e a  $3093\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -glicina): lo spettro u.r. del film ottenuto per sublimazione presenta in realtà un assorbimento agli stessi numeri d'onda ( $3180\text{ cm}^{-1}$ ) di quello proprio della modificazione  $\beta$ .

Lo spettro u.r. del film di glicina, ottenuto per lenta sublimazione del campione, completamente trasformatosi a contatto del vapor acqueo, (Tabella I *b*), coincide invece con lo spettro u.r. della modificazione  $\alpha$  (Tabella I *e*). Lo spettro u.r. del film, ottenuto per rapida sublimazione e dopo completa trasformazione in presenza di vapor acqueo (Tabella I *d*), coincide a sua volta con quello della modificazione  $\gamma$  della glicina (Tabella I *f*). Infine lo spettro u.r. del film di glicina, ottenuto per rapida sublimazione e non completamente trasformatosi in presenza di vapor acqueo, (Tabella I *c*), contiene gli assorbimenti di entrambi gli spettri delle modificazioni polimorfe  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Si può pertanto stabilire che il film di glicina ottenuto per lenta sublimazione del campione e lasciato a contatto del vapor acqueo in tutto l'intervallo di pressione del vapore (fino al valore della pressione di vapore saturo) si trasforma nella modificazione  $\alpha$ . Al contrario il film di glicina ottenuto per sublimazione rapida si trasforma nella modificazione  $\gamma$ , se posto subito a contatto con vapor acqueo saturo, e in una « miscela »  $\alpha$  e  $\gamma$  se il vapor acqueo viene posto a contatto a pressioni via via crescenti fino al valore della pressione di vapore saturo.

Per spiegare le modificazioni strutturali che il film di glicina subisce in presenza di vapor acqueo si può avanzare l'ipotesi di un adsorbimento (seguito probabilmente da un de-adsorbimento facilitato dalle modificazioni struttu-

(4) Lo spettro u.r. di Tabella I *a* è riferibile alle oscillazioni proprie delle unità dipolari  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$  e non si notano in esso le bande caratteristiche delle specie  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$  [7],  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$  [9],  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  [10] e  $(\text{HNCH}_2\text{CO})_n$  [11, 12].

rali subite dal film) da parte dell'acqua (vapore) sui centri superficiali ionici  $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$  della superficie del film <sup>(5)</sup>.

L'interazione dei centri superficiali polari della glicina con le molecole d'acqua adsorbite comporta - come suggeriscono le indagini teoriche sul sistema costituito da una molecola dipolare di glicina e una di acqua [19] - delle marcate perturbazioni che si estendono anche ai gruppi superficiali non direttamente interessati alla interazione.

Per effetto cooperativo dei legami a idrogeno presenti nella struttura della glicina, la perturbazione glicina-acqua si potrebbe trasmettere sia agli strati sottostanti (tramite i legami a idrogeno biforcati  $^+\text{N}-\text{H} \begin{array}{c} \cdot\cdot\cdot\text{O}^- \\ \cdot\cdot\cdot\text{O}^- \end{array}$  che tengono uniti gli strati), sia alle altre molecole di glicina di uno stesso strato (tramite i più forti legami a idrogeno  $^+\text{N}-\text{H}\cdot\cdot\cdot\text{O}^-$  che tengono unite le molecole in uno stesso strato).

Per passare dalla struttura dello strato (supposto di modificazione  $\beta$ ) a quella della modificazione  $\alpha$  è sufficiente una perturbazione dei legami a idrogeno deboli  $^+\text{N}-\text{H} \begin{array}{c} \cdot\cdot\cdot\text{O}^- \\ \cdot\cdot\cdot\text{O}^- \end{array}$  biforcati che legano gli strati: le modificazioni  $\alpha$  e  $\beta$  si distinguono infatti essenzialmente per l'impacchettamento dei vari strati, che sono legati a due a due fra loro nell' $\alpha$ -glicina, e uno di seguito all'altro nella  $\beta$ -glicina. È interessante osservare come le modificazioni  $\alpha$  e  $\beta$  della glicina siano distinguibili strutturalmente anche dallo sfasamento dell'atomo di azoto dal piano che contiene gli altri atomi ( $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{O}_1, \text{O}_2$ ) dell'unità dipolare  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$  e che coincide praticamente con il piano dello strato. Tale sfasamento è di 0,583 Å nella  $\beta$ -glicina e di 0,436 Å nell' $\alpha$ -glicina. Indicando con (+) lo sfasamento dell'atomo di azoto verso la parte positiva dell'asse perpendicolare al piano dello strato cui l'atomo si

(5) Tale adsorbimento non è facilmente evidenziabile dagli spettri u.r.. Si può tuttavia osservare nello spettro u.r. di un film di glicina, ottenuto per lenta sublimazione e lasciato a contatto per un certo tempo (dopo che si è trasformato) con vapor acqueo quasi saturo, una marcata diminuzione della trasparenza a più alte frequenze, la comparsa di una banda a 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  (che scompare per evacuazione) e un marcato assorbimento a  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ , dove già era presente nello spettro della glicina un sistema complesso di bande [7, 16, 17]. Tale assorbimento non si modifica né per evacuazione, né per riscaldamento del film.

Un analogo comportamento si osserva anche nel caso del film di glicina ottenuto per rapida sublimazione e lasciato a contatto per un certo tempo (dopo trasformazione) con vapor acqueo quasi saturo.

Quale prima ipotesi si potrebbe attribuire l'assorbimento a  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$  ad acqua fortemente adsorbita - dopo che il film si è modificato - su centri superficiali polari  $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$  tramite legami a idrogeno piuttosto forti, o anche ad acqua disposta a ponte  $-\text{NH}_3^+ \cdots (\text{OH}_2)_n \cdots ^-\text{OOC}-$  fra i gruppi  $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$ , mentre la banda a 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  potrebbe essere attribuita ad acqua adsorbita sulla prima e con essa interagente tramite legami a idrogeno più deboli.

Questa ipotesi, sulla quale abbiamo in corso altre esperienze, trova una prima conferma dalle misure di adsorbimento di vapor acqueo su cristalli di glicina [18], misure che mettono in evidenza il carattere piuttosto forte dell'interazione fra le molecole d'acqua adsorbite e i centri polari superficiali dell'amminoacido.

riferisce, e viceversa con (—) lo sfasamento dell'atomo di azoto in senso opposto, le modificazioni  $\alpha$  e  $\beta$  della glicina si possono allora schematizzare, rispettivamente, (+)(—)(—)(+)(+)(—) ( $\alpha$ -glicina) e (+)(—)(+)(—) ( $\beta$ -glicina) [15].

Si osserva pertanto che per passare da una modificazione all'altra occorre una diversa distribuzione dello sfasamento degli atomi di azoto nei diversi strati. Tale distribuzione può essere indotta, con ogni probabilità, dallo strato superficiale in cui le interazioni dei gruppi polari ( $\text{NH}_3^+$  e  $\text{COO}^-$ ) con le molecole d'acqua adsorbite possono comportare un « riarrangiamento » delle unità dipolari dello strato.

Il meccanismo sopra discusso, inteso a spiegare la trasformazione della glicina dalla forma  $\beta$  a quella  $\alpha$ , potrebbe essere valido nel caso di un film di glicina ottenuto per lenta sublimazione (supposto di forma  $\beta$ ) per il quale è prevedibile un certo ordine e una certa omogeneità nell'impacchettamento fra gli strati.

Per spiegare invece le modificazioni che un film di glicina, ottenuto per rapida sublimazione, subisce trasformandosi dalla forma  $\beta$  (supposta per il film) completamente in quella  $\gamma$  — quando il film sia posto a contatto con vapor acqueo saturo — e parzialmente in quella  $\alpha$  e  $\gamma$  — quando sia posto a contatto con vapor acqueo a pressioni via via crescenti — occorre avanzare l'ipotesi della presenza di « irregolarità » strutturali nel film ottenuto in queste condizioni, del tipo di quelle da noi proposte sia per  $\text{AlCl}_3$  [20], sia per  $\text{As}_2\text{O}_3$  [21] ottenuti nelle stesse condizioni.

Tali irregolarità, visualizzabili sia sotto forma di interruzioni nella struttura degli strati, sia sotto forma di « lacune » o « cavità », comporta una esaltazione dei centri superficiali che possono adsorbire le molecole del vapor acqueo.

L'interazione dell'acqua (vapore) con questi centri superficiali ha allora l'effetto di comportare sia una perturbazione sui legami a idrogeno biforcati  $^+\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}^-$  fra strati e strati, sia su quelli  $^+\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}^-$  all'interno degli strati. Quest'ultima perturbazione diventa necessaria ai fini della trasformazione dalla  $\beta$ -glicina (struttura supposta per il film) nella  $\gamma$ -glicina, in quanto la prima è caratterizzata da una struttura a strati mentre la seconda da una struttura a catene elicoidali [22, 23].

L'effetto della pressione del vapor acqueo diventa allora quanto mai importante, come mostrano le misure di questa nota, ai fini della trasformazione completa della struttura del film dalla forma  $\beta$  (supposta) a quella  $\gamma$ .

Alla luce di queste considerazioni si possono allora adeguatamente interpretare i risultati del lavoro precedente [1], relativo alle trasformazioni che l' $\alpha$ -glicina finemente suddivisa subisce all'aria, trasformandosi solo parzialmente nella forma  $\gamma$ , e totalmente quando venga successivamente compressa fra due dischi di KBr.

La trasformazione è attribuibile all'umidità atmosferica nel primo caso, e all'acqua adsorbita sotto forma di film in superficie al disco di KBr nel

secondo caso. Questo film d'acqua possiede probabilmente una struttura particolare, come mostrano anche le misure spettroscopiche u.r. di W. C. Price, W. F. Sherman e G. R. Wilkinson [24], risentendo delle orientazioni imposte dalla struttura superficiale dell'alogenuro alcalino e delle interazioni con gli stati elettronici superficiali dello stesso.

Questo è un problema che merita ulteriori approfondimenti e su questo particolare argomento abbiamo in programma altre indagini sulle quali ci proponiamo di riferire quanto prima.

Gli A.A. ringraziano vivamente il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto «G. Ciamician», per l'ospitalità loro concessa nella esecuzione di parte delle misure.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI BERTOLUZZA, *Considerazione spettrometriche ultrasuone su alcune modificazioni presentate da uno strato sottile di glicina compresso fra due dischi di KBr*. Nota I. «Rend. Accad. Naz. Lincei», 50, 173 (1971).
- [1] *Considerazione spettrometriche ultrasuone su alcune modificazioni presentate da uno strato sottile di glicina compresso fra due dischi di KBr*. Nota I. Rend. Accad. Naz. Lincei, in c.s..
- [2] A. BERTOLUZZA, *Moderne concezioni sulla struttura dell'acqua liquida e delle soluzioni acquose di soluti polari e apolari*, I Congresso Nazionale Acqua e Acque di Salsomaggiore Terme, Novembre 1969, in corso di stampa.
- [3] *Water in Biological Systems*, ed. da L. P. Kayushin, Consultants Bureau, New York, 1969.
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e A. MORELLI BERTOLUZZA, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 49, 215 (1970).
- [5] M. TSUBOI, T. ONISHI, I. NAKAGAWA, T. SHIMANOUCI e S. MIZUSHIMA, «Spectrochim. Acta», 12, 253 (1958).
- [6] S. SUZUKI, T. SHIMANOUCI e T. TSUBOI, «Spectrochim. Acta», 19, 1195 (1963).
- [7] R. K. KHANNA, M. HORAK e E. R. LIPPINCOTT, «Spectrochim. Acta», 22, 1759 (1966).
- [8] B. DUPUY e C. GARRIGON-LAGRANGE, «J. chim. phys.», 64, 1509 (1967).
- [9] B. DUPUY, C. CASTINEL e G. GARRIGON-LAGRANGE, «Spectrochim. Acta», 25A, 571 (1969).
- [10] Y. GREINIE, J. C. LASSEGUIES e C. GARRIGON-LAGRANGE, «J. Chem. Phys.», 53, 2980 (1970).
- [11] E. R. BLOUT e S. G. LINSLEY, «J. Am. Chem. Soc.», 74, 1946 (1952).
- [12] M. ASAI, M. TSUBOI, T. SHIMANOUCI e S. MIZUSHIMA, «J. Phys. Chem.», 59, 322 (1955).
- [13] G. ALBRECHT e R. B. COREY, «J. Am. Chem. Soc.», 61, 1087 (1939).
- [14] B. E. MARSH, «Acta Cryst.», 11, 654 (1958).
- [15] Y. IITAKA, «Acta Cryst.», 13, 35 (1960).
- [16] R. S. KRISHNAM e K. KRISHNAM, «Proc. Indian Acad. Sci.», 60, 11 (1941).
- [17] B. DUPUY e C. GARRIGON-LAGRANGE, «J. Chim. phys.», 65, 450 (1968).
- [18] H. J. FREY e W. J. MOORE, «J. Amer. Chem. Soc.», 70, 3644 (1948).
- [19] A. IMAMURA, H. FUJITA e C. NAGATA, «Bull. Soc. Chem. Japan», 42, 3118 (1969).
- [20] 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. XL», 1-71 (1969).
- [21] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 44, 397 (1968).
- [22] Y. IITAKA, «Acta Cryst.», 11, 225 (1958).
- [23] Y. IITAKA, «Acta Cryst.», 14, 1 (1961).
- [24] «Proc. Royal. Soc.», A247, 467 (1958).
- [25] R. K. KHANNA e P. J. MILLER, «Spectrochim. Acta», 26A, 1667 (1970).