

有關 Amylose 不齊性吸附現象之研究 及 Starch 結構之推論

生物化學講師 蕭松瑞

(註：(1)(2)(3)……等之註角係參考文獻之號碼)

(一) 緒 論

具有光活性之固體，其(+)及(-)兩種異構分子被選擇性的吸附現象 (Selective absorption) 早已被發現。此現象之發生是因為光活性固體表面具有 racemic 體之關係，因此有人以澱粉 (Potato starch) 及其成分之高分子 Amylose 對 D. L-mandelic acid 之不齊性吸附現象加以探討。(2)~(4)

由此界面化學之研究結論，認為高分子固體對 (+)(-) 兩異構體之不齊性吸附現象是因其表面之

特異性質而發生(4)。我們又由 X-射線之分析而得知 Amylose 具有螺旋狀及直鍊狀兩種構型(5)~(8)，即然不齊性之吸附現象是發生在高分子表面，則此二種不同構型之變化對其特異之吸附機構該具有影響，因此以 Amylose 之各種構型對 D. L-mandelic acid 及其 Ester-racemic 體等之吸附情形加以探察。更期望由其結果與 Starch 之吸附比較，對 Hanes (12) 及 Bear (7)(8) 等有關 Starch 結構之相反理論加以證實。

(二) 試 料

試料 I：螺旋狀結構之 Amylose 以 Schoch (13) 法調製得粗製品之 N-Butanol 複合體再結晶，然後真空乾燥。

試料 II：直鍊狀結構之 Amylose 以購得之最純品，經水處理後，除去 (+) 旋光性之水溶液而得(1)。

試料 III：另一直鍊結構之 Amylose 以試料 I 溶於水，用 Azumi 法 (9) 而得不溶性試料。D. L-Mandelic acid 以購得之特級品用之。D. L-Ethyl Mandelate 以購得之特級品用之。D. L-methyl mandelate 以 D. L-mandelic acid 合成蒸餾而得。

(三) 儀 器

(1) Hitachi Photo-Electric spectrophotometer。

(2) Tokyo Photo-Electric Spectrophotometer。

(8) Erma Mitscherlich Polarimeter
Mandelic acid, ethylmandelate, me-

thyl-mandelate之濃度以 (1)(2) 併用測定，旋光度則以 (3) 測定。

(四) 實驗操作

(1) 螺旋狀結構試料之吸附平衡測定：
以試料 I、II 加 IN. 之 NaOH 溶液，使之在氮氣流中溶解，然後用濃鹽酸中和而成中性之 Amylose 溶液，再將 D. L-ethyl mandelate 加到其中性溶液中，並在室溫下攪拌數小時，於是靜置一夜，即有白色沈澱物發生，以遠心分離機析出，未反應之 Ester 以 Ether 抽出，並將減壓蒸餾而得之物稀釋於 Methanol 中，然後測定其濃度及旋光度。

(2) 直鍊狀結構試料之吸附測定：
(a) Column Chromatograph 之測定：
以試料 II 為吸附劑，將 1~2 克之 D. L-Mandelic acid, D. L-Methyl Mandelate, D. L-Methyl mandelate 溶於 50% 之 Methanol 水溶液中然後置於 Amylo Column (1.6×42 cm) 之上端，用同樣之溶劑以 5 ml/min 之速度將 Mandelic acid 及其複合物溶出，然後以每 2 ml 分別測定其濃度及旋光度。

(b) 吸附平衡測定：
以不溶於水之試料 II 與 D. L-Mandelic acid 作吸附平衡之測定，將數組不等量之 Amylose (試料 II、III) 置於 D. L-mandelic acid 中，於 0°C 之情況下保持 48 小時，然後取上面澄清之液測定濃度及旋光度。

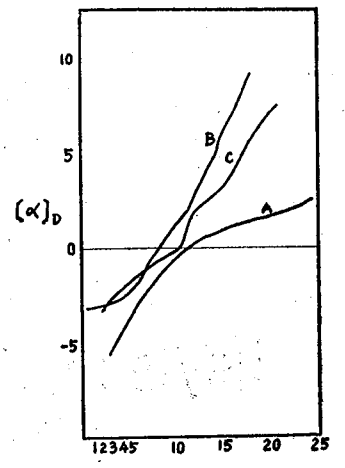


圖 1 Column chromatograph 之分離

(五) 結果

根據測定之濃度及旋光度由 $(\alpha)_D = \frac{\alpha_D}{l \times d}$ 求得
以下數據：
(1) 實驗 I 液相中抽出未反應之 Ester 中，
測得之旋光度皆為 (+)，同時 Amylose 之量與未反應 Ester 之 (+) 旋光性成反比，故知螺旋狀結構之 Amylose 對 (-) 異構體具有選擇性之吸收。

表一：Amylose 與 D. L-ethyl mandelate 之複合體生成平衡數據

	試料 I			試料 II			
	a	b	c	a	b	c	
Amylose (g)	0.50	1.00	2.50	0.50	1.00	2.50	
DL-Ethyl mandelate (g)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	
平衡濃度 mg/ml	380.90	186.70	95.63	354.80	222.70	114.20	
未反應之 Ester	旋光度 α_D	0.040	0.048	0.068	0.011	0.045	0.081
	比旋光度 $[\alpha]_D$	0.105	0.256	0.706	0.031	0.202	0.709

(2) 由實驗(2)-(a)圖一 Column chromatograph 之分離結果，(-)異構體先被溶出，然後 (+)異構體溶出，可見直鍊狀結構之 Amylose 對 (+)異構體之吸附性較強。
(3) 由實驗(2)-(b)之結果發現平衡溶液之澄清液之旋光性為 (-)，故知直鍊結構之 Amylose 對 (+)異構體之吸附性較強，此結果與實驗 (2)-(a) 一致。

表二：Amylose 對 D. L-mandelic acid 之吸附平衡數據

	試料 II				試料 III			
	a	b	c	d	a	b	c	d
平衡濃度 mg/ml	20.4	45.2	62.6	88.3	46.5	59.4	80.4	92.2
旋光度 α_D	-0.015	-0.024	-0.029	-0.035	-0.0285	0.0291	0.0296	0.0302
比旋光度 $[\alpha]_D$	-0.735	-0.531	-0.463	-0.396	0.612	0.361	0.489	0.327

(六) 討論

由實驗的結果發現一件有趣的事實，就是螺旋狀與直鍊狀兩種構型，由於二次構造而影響其吸附機構，即螺旋狀之 Amylose 對 (-) 異構體具有選擇性的吸收，而直鍊狀之 Amylose 則對 (+) 異構體具有選擇性的吸收。

根據 Frendenberg 之報告 (10)，螺旋狀構造中所有的一OH 基皆向外側及下方，而環內則為非極性之碳化氫 (圖二)，由此結構現象而造成環內為疏水面，環外為親水面之現象。而直鍊狀結構者，則兩側皆以親水面，疏水面相連狀態存在 (14) (圖三) 故作者認為由此表面之特異性質而造成相反異構體之選擇吸附現象。

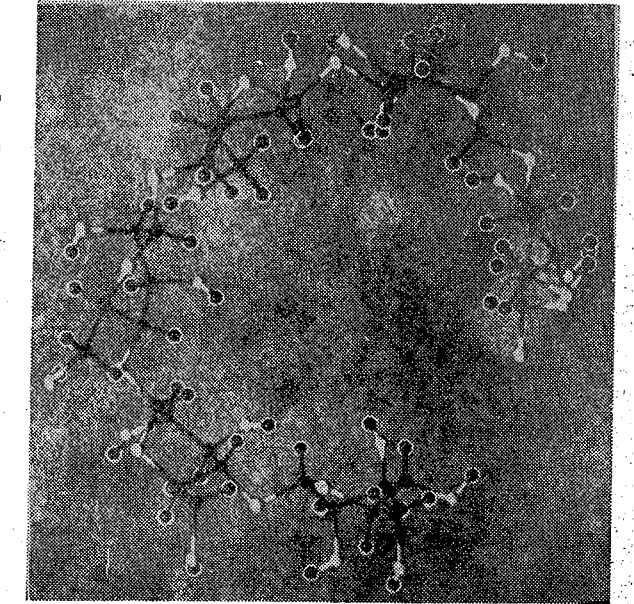
根據 Ohara, Chen, Kwan 等氏之報告 (4)(5)

參考書籍·文獻

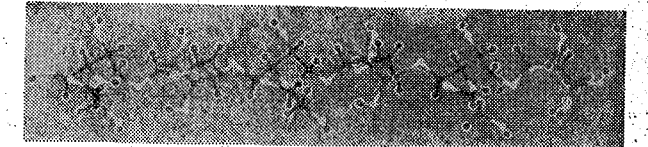
- (1) 澱粉化學 二國二郎著
- (2) M. Ohara, I. Fujita and T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 2049 (1962)
- (3) M. Ohara, K. Ohta and T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 76 (1964)
- (4) M. Ohara, C. Y. Chen and T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan 39, (1966)
- (5) M. Ohara C. Y. Chen and T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan 137 (1966)
- (6) R. E. Rundle and D. French. J. Am. Chem. Soc. 65, 1707 (1943)
- (7) R. E. Rundle and F. C. Edwards, ibid, 65, 2200 (1943)
- (8) R. S. Bear, J. Am. Chem. Soc. 66, 2122 (1944)
- (9) R. S. Bear and D. French, J. Am. Chem. Soc. 63, 2298 (1941)
- (10) R. E. Rundle, L. Daasch and D. French, J. Am. Chem. Soc. 66, 130 (1944)
- (11) H. Azumi and T. Nakajima, Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser., 1, 26. 278 (1952)
- (12) K. Frendenberg, E. Schasf, G. Dumper. T. plctetz, Naturwiss. 27. 850 (1939)
- (13) A. Frey-Wyssling: Naturwiss, 28, 78. (1940); Ber Schweiz, Bot. Gez, 59, 321 (1940)
- (14) C. S. Hanes; New phytologist, 26. 101. 189. (1937)
- (15) T. J. Schoch; J. Am. Soc. 64. 2957 (1942)
- (16) F. Cramer and W. Dietsche, chem. Ber 92. 378 (1959)

Starch 對 D. L-mandelic acid 之選擇性吸附現象恰與直鍊狀結構之 Amylose 相似，又 Starch 之構成成分為分枝直鍊結構之 Amylopectin 與 Amylose (1)，故由此實驗結果推論，可認為 Starch 之結構為直鍊狀之結構，此結果正與 Bear, Rundle 等氏由 X-射線之研究與 Frey-wyssling 氏之光學研究結果相一致。

本實驗於大阪齒大生化研究室完成，其間承蒙主任教授多和敏一博士，副教授橫田豐博士之指導，並借用所有光學儀器而得以完成，特此敬申謝意。實驗其間亦蒙研究室同仁之幫忙及參考文獻 (3) (4) 作者東京大學陳朝洋先生之鼓勵在此一併申表謝忱。



圖二：螺旋狀結構模型：

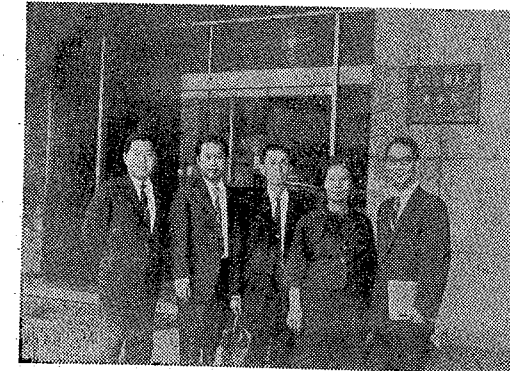


圖三：直鍊狀結構模型

圖二、三黑球：碳(C) 白球：氧(O₂) 黑球白圈：氫(H₂)

校友概況簡訊

本校董事長伉儷，於去年暑假赴日參加第十一屆日本全國齒科醫學會，順道探訪本校在日研究進修之師生：目前在大阪齒科大學之大學院 (研究院) 的有：黃冠飛老師 (理工研究室一研究齒科材料) 蕭松瑞老師 (生化研究室一研究口腔生化，明年為癌症方面研究) 另二位第一二屆畢業生，另在東京大學研究口腔外科的校友，二位 (亦第一二屆齒科畢業生)，不久亦有另有二位齒科畢業生，將被送往深造，第一屆醫科畢業生現正服役中，相信他們亦將紛紛出國深造，因最近本校獲得不少國外大學研究獎學金。



←大阪齒科大學大學院門前