

Radikaler och antioxidanter

Otto Långvik
(olangvik@abo.fi)
19.4.2009

Vi har alla hört om radikaler.

Vad är de? Hur beter de sig?

Vad är sambandet mellan antioxidanter och radikaler?

Bakgrund

I dagens samhälle nämns ordet antioxidant på många ställen och i olika sammanhang. Antioxidanter anses vara nyttiga, hälsosamma och hämta många positiva egenskaper. På många livsmedelsförpackningar nämns att produkten innehåller antioxidanter. Vad är dessa antioxidanter och hur fungerar de. Många naturprodukter påstås vara antioxidanter men finns det syntetiska antioxidanter?

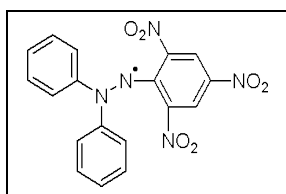
Radikaler anses ofta som skadliga och något som är oönskat, så är fallet i många vardagliga sammanhang. Radikalerna förorsakar att maten kan blir dålig, radikalerna är en av orsakerna till att vi föråldras och i värsta fall kan radikaler förorsaka cancer. Undantag finns, radikaler kan också vara nyttiga eller livsviktiga i vissa sammanhang, men vi går inte in på dessa just nu.

Laborationen syfte

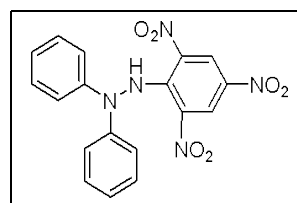
Syftet med denna laboration är att förklara och studera vanliga ämnens antioxidantegenskaper. Deltagarna i laborationen väntas bli medvetna om hälsoeffekter som antioxidanter i födan ger. Att laborera med vardagliga ämnen som är antioxidanter hjälper oss att minnas att det är värt att fundera på maten vi äter.

Experimentella metoderna

De i vår omgivning förekommande radikalerna är vanligen syreradikaler. Men eftersom syreradikalerna i vissa avseenden kan vara besvärliga att laborera med använder vi oss av en mera praktisk radikal, en så kallad stabil radikal. Den stabila radikalen vi använder kallas ofta DPPH $\cdot$ (difenylpikrylhydrazyl). När denna stabila radikal neutraliseras med olika antioxidanter erhålls DPPHH (difenylpikrylhydrazin). DPPH $\cdot$ är en förening med en mycket stark och karakteristisk färg. En lösning av DPPH $\cdot$ har ett absorbans maximum på ca 520 nm. Föreningen löser sig väl i vanliga alkoholer så som metanol, etanol och propanol. När DPPH $\cdot$ neutraliseras till DPPHH tappas lösningen sin färg och lösningen blir gul. Denna färgreaktion kan med lätthet observeras med blotta ögat och är ypperlig för att göra varierande demonstrations experiment för elever på olika nivåer.



DPPH $\cdot$

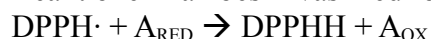


DPPHH

Antioxidanter

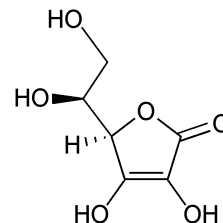
Tyvärr är mekanismerna för de vanligt förekommande och tillgängliga naturliga antioxidanterna inte alltid enkla och lätta att förklara. I normala fall är antioxidanter olika polyfenoliska föreningar. Exempel på dylika polyfenoler är flavonoider, lignaner och tanniner. Neutraliseringen av radikaler börjar med att antioxidanterna överlåter en väteradikal, dvs. en neutral väteatom, till den ursprungliga radikalen. I och med detta blir antioxidanten en radikal. Denna antioxidantradikal avslutar kedjereaktionen med att bilda en stabil oxiderad form. Denna oxidation kan ske på flera olika sätt men ett exempel är dimerisering med en annan radikal.

Reaktionen kan beskrivas med följande likhet:

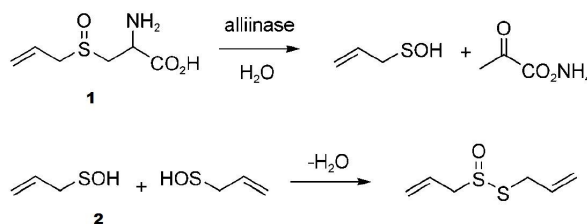
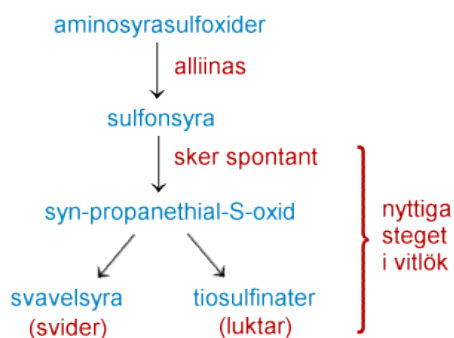


Antioxidanten ($=\text{A}_{\text{RED}}$) kan åskådliggöras också med R-OH . Den beskriver kanske bättre den fenoliska OH gruppen som donerar en väteradikal till den aktiva radikalen och således bilda en antioxidantradikal $\text{R-O}\cdot$ som sen kan regera till en stabil slutprodukt.

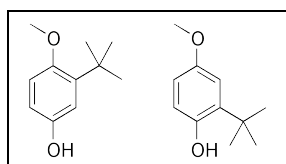
Många vitaminer fungerar som antioxidanter och ett lättillgängligt vitamin som man bra kan demonstrera antioxidanteffekten med är C-vitamin. C-vitamin har inte några renodlade fenoliska OH grupper, men vi kan anta att mekanismen är den samma. E-vitamin är också en kraftig antioxidant och den har en fenolisk OH grupp. Tyvärr är det en aning svårare att få tag på E-vitamin.



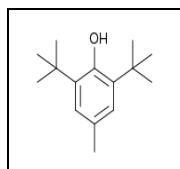
En annan lätt tillgänglig antioxidant är vitlök (*lat. Allium sativum*). Vitlökens antioxidant-effekt härstammar från den i lökväxter förekommande föreningen alliin (1) eller egentligen någon av metaboliterna som bildas från alliinet, företrädesvis 2-proensulfensyra. Märk att det latinska släktnamnet för lökväxter är "*Allium*".



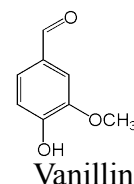
Självfallet är det möjligt att göra syntetiska antioxidanter. För flera tekniska tillämpningar är det fördelaktigt att kunna framställa billiga antioxidanter i stor skala. Två syntetiska antioxidanter som också är tillsatssämnen i vissa livsmedel är butylerad hydroxianisol (=BHA) och butylerad hydroxitoluen (=BHT) med E-koderna är E320 och E321. Det kan vara intressant att jämföra dessa syntetiska antioxidanternas struktur med t.ex. vanillinets.



BHA



BHT



Vanillin

De syntetiska antioxidanternas hälsoeffekter diskuteras eftersom man nuförtiden försöker undvika icke-naturliga ämnen och därigenom undvika onödig kemikalisering av samhället.

Idag forskas det mycket kring en antioxidant som förekommer naturligt i gran. Detta ämne heter hydroxymatairesinol (HMR). Nuförtiden utvinns man HMR i stor skala vid ett finskt pappersbruk och efterfrågan av ämnet förväntas växa. HMR kan vara ett bra alternativ till en del syntetiska antioxidanter i olika tillämpningar t.ex. i kosmetika.

Lignanerna är en aning större molekyler men de innehåller motsvarande fenoliska OH grupper som hittas också i det redan nämnda vanillin. Fungerar vanillin då som en antioxidant. Jo det gör den faktiskt men p.g.a. att aldehydens relativt höga oxidationsgrad är den inte en värst effektiv antioxidant på egenhand.

Ett exempel på hur ett antioxidant experimentet kan utföras

Test över vilka av följande föreningar är antioxidanter
C-vitamin / Socker / 2-vitlösklyftor / Salt

Först prepareras vitlösklyftorna. De skalade och finfördelade klyftorna läggs i en mortel. I morteln tillsätts ca 5 ml utspädd etanol (40/60 etanol/H₂O) och all saft pressas ut från klyftorna genom att krossa vitlöken. Blandningen filtreras efter en stund genom ett vanligt filterpapper till ett tomt provrör. Lite extra lösningsmedel kan användas vid filtreringen men totala volymen skall helst inte överstiga 10 ml.

DPPH· stamlösningen förbereds på följande sätt. Man tömmer den färdigt uppvägda mängden DPPH·, 5 mg, ur vialen i ett 100 ml dekanterglas dit 60ml alkohol tillförs. Beroende på vilken alkohol man använder löser sig DPPH· i olika snabbt takt men det skall inte ta längre än ca en minut innan lösningen är färdig och har en mörk lila färg. Fem rena och torra normala provrör (20 ml) i en provrörställning får fungera som reaktionskärl. Varje rör fylls ungefär till hälften med DPPH· lösningen.

Första reaktionen görs med vitlöksextraktet. Till DPPH· lösningen pipetteras knappa 5 ml av det filtrerade extraktet. Lika mycket utspädd etanol tillsätts i ett referensprovrör. Andra reaktionen kan göras genom att man tillsätter en liten mängd vanligt bordssocker i ett provrör. Den tredje reaktionen utförs genom att man tillsätter en liten mängd askorbinsyra i nästa provrör. Som reaktion nummer fyra kan man tillsätta lite salt i det sista provröret. Alla reaktionerna skall skakas ordentligt. Resultatet studeras och det borde inte råda något tvivel om vilka provrör som tappat sin lila färg och blivit gula. Med en pulveriserad C-vitamin brustablett kan man neutralisera socker och salt lösningarna och därigenom påvisa att både ren askorbinsyra och brustablettspulver fungerar lika bra.

Bra veta och att komma ihåg.

Användning av handskar är nödvändigt. Mans kall inte ”dofta” på DPPH·

DPPH·s pris på sigma-aldrich 50,40 €/g

DPPHHs pris på sigma-aldrich 45,00 €/g

Metanol är giftigt, etanol och propanol förespråkas.

Mycket små mängder DPPHH är inte problemavfall.

Läs säkerhetsdatabladet för både DPPH· och DPPHH före ni använder kemikalierna.

Källor

<http://school.chem.umu.se/Experiment/124> Nerladdad 24.1.2009

Vipraja Vaidya, Keith U. Ingold, och Derek A. Pratt *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 157–160

Patrik C. Eklund, Otto K. Långvik, Johan P. Wärnå, Tapio O. Salmi, Stefan M. Willför och Rainer E. Sjöholm *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3336–3347

Mario C. Foti, Carmelo Daquino, Iain D. Mackie, Gino A. DiLabio, och K. U. Ingold *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9270–9282