

Sterole – materiały dydaktyczne uzupełniające do wykładów i ćwiczeń

Henryk Różański

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. S. Pigoń w Krośnie

Instytut Zdrowia i Gospodarki

Laboratorium Biologii Przemysłowej i Eksperymentalnej

Sterole

Przy węglu C-3 posiadają grupę beta-hydroksylową oraz jedno lub kilka wiązań podwójnych w pierścieniu B i łańcuchu bocznym.

Podwójne wiązanie jest zlokalizowane najczęściej przy C-5, a łańcuch boczny przy C-17.

Sterole

Zoosterolem jest cholesterol (dawniej cholesteryna).

Do mikosteroli należą ergosterol.

U roślin rozpowszechnionymi fitosterolami są beta-sitosterol, kampesterol, brassikasterol i stigmasterol.

Przy wyodrębnianiu z tkanek występują we frakcji tłuszczowej i lecytynowej.

Rozpuszczają się w chloroformie.

Sterole można wyizolować z tej frakcji za pomocą zmydlenia alkoholowym roztworem ługu (np. KOH, NaOH).

Fitosterole nie ulegają zmydleniu i dawniej były określane jako frakcja tłuszczowa niezmydlająca się.

Roztwór po zmydleniu należy rozcieńczyć wodą i ekstrahować część niezmydlającą za pomocą eteru lub chloroformu.

Po odparowaniu tego rozpuszczalnika frakcja fitosterolowa najczęściej krystalizuje.

Sterole łatwo estrować.

Do utworzenia octanu wystarczy 30-minutowe ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną nadmiarem bezwodnika octowego.

Wolne sterole z digitoniną tworzą nierozpuszczalne związki, które pozwalają na ich rozdzielenie.

Sterole

- Fitosterole występują w tłuszczach roślinnych i zwierzęcych, ponadto wchodzi w skład błon komórkowych (np. cholesterol, ergosterol).
- Dla wyjaśnienia zdefiniujemy jeszcze **sterydy** i **steroidy**.
- **Sterydy** są to węglowodory wielopierścieniowe o cyklopentano-perhydro-fenantrenowym układzie pierścieni, stanowiącym podstawowy układ steroidów.



Steroidy

Steroidy to grupa związków organicznych o złożonej budowie, zawierających układ sterydowy, czyli układ cyklopentano-perhydro-fenantrenowy, jako część składową cząsteczki.

W niektórych podręcznikach fitochemii wyróżnia się sporą grupę **związków pochodnych cyklopentano-perhydrofenantrenu**, do której zalicza się sterole, prowitaminy i witaminy D, glikozydy nasercowe, kwasy żółciowe, spirostanole i spirosolanole.

Biosynteza steroli

Biosynteza steroli u roślin odbywa się w retikulum endoplazmatycznym.

Związki te są syntetyzowane z **IPP**, czyli **dwufosforanu izopentenylu** (isopentenyl diphosphate).

Seskwiterpeny, sterole i triterpeny są formowane z mewalonianu.

Ergosterol

Ergosterol C₂₇H₄₆O wykazuje skręcalność optyczną w chloroformie (α)_D -130-132°. Temperatura topnienia 163-165°C. Krystalizuje z wodnego roztworu alkoholu z jedną cząsteczką wody w postaci cienkich blaszek o srebrzystym połysku, z eteru zaś w postaci igieł nie zawierających wody, które żółkną pod wpływem światła i tlenu.

Widmo pochłaniania w nadfiolecie wykazuje charakterystyczne maksima przy 260, 269, 281 i 293.

Nie rozpuszcza się w wodzie, trudno rozpuszczalny w metanolu i eterze naftowym. Rozpuszcza się w 26 częściach wrzącego alkoholu, w 200 częściach zimnego alkoholu, w 32 częściach wrzącego acetonu, w 50 częściach zimnego acetonu i 28 częściach wrzącego eteru. Łatwo rozpuszcza się w chloroformie, octanie etylu i benzenie.

Z **digitoniną** tworzy **digitonid** nierozpuszczalny w alkoholu. Reakcja ta służy do ilościowego oznaczania ergosterolu (wagowo).

Jest prowitaminą witaminy D.

Cholesterol

- **Cholesterol** C₂₇H₄₆O w postaci bezwodnej krystalizuje w formie cienkich igieł, z 1 cząsteczką wody krystalizacyjnej – w formie przezroczystych płytek, z kwasu octowego lodowatego krystalizuje z 1 cząsteczką kwasu octowego.
- Temperatura topnienia 145,5-147,4°C. Łatwo rozpuszczalny w eterze, benzenie, chloroformie, pirydynie i dwusiarczku węgla.
- Nierozpuszczalny w wodzie, alkaliach i rozcieńczonych kwasach.
- Skręcalność (α)_D – 31,59° w eterze.
- Cholesterol tworzy z bromem w kwasie octowym lodowatym dwubromocholesterol, mający postać długich igieł o temperaturze topnienia 124-125°C.
- Octan cholesterolu ma postać jednoskośnych płytek albo igieł o temperaturze topnienia 114,3-114,8°C.

Stigmasterol

- **Stigmasterol** (poprawnie po polsku stygmasterol) $C_{29}H_{48}O$ znaleziono początkowo w bobotrutce – *Physostigma venenosum* i w soi – *Glycine soja*. Jest również w kłęczach i korzeniach pokrzywy – *Urtica*, w palmie sabalowej (owoce) – *Sabal serrulata*, goździkowcu (kwiat, owoc) – *Eugenia aromatica*, kukurydzy (owoc, kielki, znamię, olej) – *Zea mays*, w korzeniu mniszka – *Taraxacum*, cebuli – *Allium cepa*, w korzeniu omanu – *Inula* i wielu innych. Krystalizuje w postaci pryzmatycznych igieł z 1 cząsteczką H_2O . Temperatura topnienia $170^{\circ}C$; skręcalność w chloroformie $(\alpha)_D -45,01$, w eterze $(\alpha)_D -44,67^{\circ}$. Octan stygmasterolu ma niższą temperaturę topnienia: $141^{\circ}C$.

Sitosterole, sytoosterole

Sytoosterole $C_{29}H_{50}O$ obejmują szereg związków sterolowych oznaczanych greckimi literami: $-\alpha$, $-\beta$, $-\gamma$ do których dostawiane są liczby, np. $-\alpha_1$, $-\alpha_2$. Występuje u większości roślin, np.

Obniża stężenie cholesterolu we krwi, działa przeciwcukrzycowo, przeciwzapalnie i przeciwgorączkowo. Hamuje przerost gruczołu krokowego.

Lanosterol, brasykasterol

Lanosterol posiada 3 grupy metylowe (stąd metylosterol). Występuje u roślin i zwierząt, ponadto w grzybach. Metabolit pośredni w syntezie innych steroli, np. cholesterolu, sytosterolu.

Brasykasterol $C_{28}H_{46}O$
rozpowszechniony u roślin z rodziny krzyżowych (kapustowatych) – *Cruciferae (Brassicaceae)*. Temperatura topnienia $148^{\circ}C$. Skręcalność $(\alpha)_D - 64^{\circ}$.

Reakcja Burchardta- Liebermanna

- Do 2 ml chloroformowego roztworu sterolu dodać 20 kropli bezwodnika octowego i kroplę stężonego kwasu siarkowego. Powinna pojawić się barwa niebieska lub fioletowa.



Reakcja Salkowskiego

- 2 ml chloroformowego roztworu sterolu podwarstwić 3-5 ml stężonego kwasu siarkowego. Chloroformowa frakcja zabarwi się na pomarańczowo lub czerwono, a kwas siarkowy fluoryzuje na zielono.