

ЛЕКЦИЯ № 10

Группа веществ, изолируемых из биологического материала дистилляцией («Летучие яды»).

Общая характеристика соединений. Токсикодинамика и токсикокинетика.

Физико-химические основы метода перегонки с водяным паром. Методы дистилляции.

1. Синильная кислота HCN
2. Алкилгалогениды. CHCl_3 , $\text{C}_1_3\text{C-CH(OH)}_2$, CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2Cl_6
3. Альдегиды и кетоны алифатического ряда. CH_2O , $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
4. Алканолаы. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Диолы. $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$
5. Сложные эфиры алифатического ряда. Амилнитрит, амилацетат.
6. Карбоновые кислоты алифатического ряда. CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$.
7. Сероуглерод CS_2
8. Элементоорганические соединения жирного ряда. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (тетраэтилсвинец)
9. Ароматические углеводороды. C_6H_6 (бензол), $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$ (толуол), ксилолы
10. Нитро- и аминопроизводные ароматического ряда. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (нитробензол), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (анилин)
11. Оксипроизводные ароматического ряда. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол), крезолы, кислота салициловая
12. Фосфор и первые продукты его окисления и восстановления. H_3PO_2 (кислота фосфорноватистая), H_3PO_3 (кислота фосфористая), PH_3 (фосфин), ФОСы (эфиры фосфорных кислот)
13. Жидкие алкалоиды. Кониин, никотин, анабазин

ТОКСИКОДИНАМИКА И ТОКСИКОКИНЕТИКА ЛЕТУЧИХ ЯДОВ

Абсорбция происходит в альвеолах, в верхних отделах дыхательных путей

Коэффициент распределения
$$K = \frac{C_{\text{крови}}}{C_{\text{альвеолы}}}$$

Распределение. Растворители, всасывающиеся из желудочно-кишечного тракта в систему портальной вены, попадают в печень и выделяются с желчью. Они могут также элиминироваться органами дыхания.

Константа скорости печеночной элиминации зависит от количества токсиканта.

Константа скорости элиминация через легкие не зависит от концентрации растворителя в крови.

Скорость переноса летучих ядов зависит от скорости артериального кровотока и коэффициента распределения растворителя в системе ткань – кровь.

Механизм токсичности летучих ядов

Поражение происходит в первую очередь в легких.

Основной орган-мишень – ЦНС.

ИЗОЛИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ЯДОВ ИЗ БИОМАТЕРИАЛА МЕТОД ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

1. Жидкости взаимно не растворимы
2. Жидкости ограниченно растворимы друг в друге (толуол, нитробензол, дихлорэтан, тетраэтилсвинец и др.)
3. Компоненты смешиваются в любых соотношениях (метанол, ацетон, формальдегид, этиленгликоль, уксусная кислота)

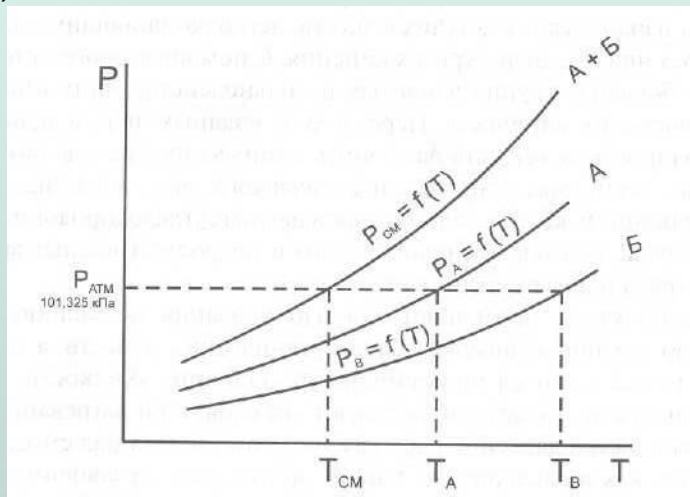
Двухфазная система

при нагревании смеси давление пара каждой жидкости будет таким же, как и давление ее пара в чистом виде, независимо от наличия другой жидкости. Каждая жидкость в смеси будет вести себя так, как будто отсутствует другая жидкость.

Закон Дальтона

Общее давление паров смеси (упругость) равно сумме парциальных давлений (упругостей) ее компонентов при данной температуре.

Рис. Диаграмма состояния (P-T) для двух несмешивающихся жидкостей (А и Б) и их смеси.



$$P_{\text{общее}} = P_{\text{воды}} + P_{\text{вещества}}$$

$$\begin{cases} W_0 \\ W_W \end{cases} = \frac{M_0 P_0}{M_W P_W}$$

где W_0 и W_W – масса органического вещества и воды в дистилляте;
 M_0 и M_W – соответствующие молекулярные массы;
 P_0 и P_W – упругости паров.

Азеотропными называются смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обладает теми же свойствами, что и сама жидкая смесь.

алкилгалогениды (хлороформ, CCl_4), этиловый и изоамиловый спирты, фенол, анилин и др.

Однофазная система

Если индивидуальная температура кипения вещества низкая (ацетон, метиловый спирт), то оно перегоняется быстро и полностью.

При высокой $T_{кип}$ обычно полноты отгонки не достигается.

Достоинства метода:

1. Происходит изолирование и одновременная очистка анализируемых веществ
2. Изолируются вещества, которые разлагаются при температуре кипения, имеют высокую температуру кипения и вещества нерастворимые в воде
3. Извлекаются вещества разных классов химических соединений.

Недостатки метода:

1. Длительность
2. Трудоемкость
3. Требуется специальная аппаратура
4. Необходимость знания физико-химических параметров изолируемых веществ

Объекты судебно-химического исследования. Пробоподготовка

Объекты судебно-химического исследования с целью обнаружения «летучих ядов» :

внутренние органы трупа, кровь, моча.

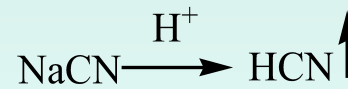
При подозрении на отравление хлорорганическими веществами дополнительно направляется сальник и 1/3 головного мозга, метанолом - 1/3 головного мозга, этанолом - кровь из крупных вен, моча, мышечная ткань.

Изолирование летучих ядов

- Измельчение объекта.
- Смешивание с водой до густой кашицы.
- Подкисление до pH 2-3.
- Перегонка.

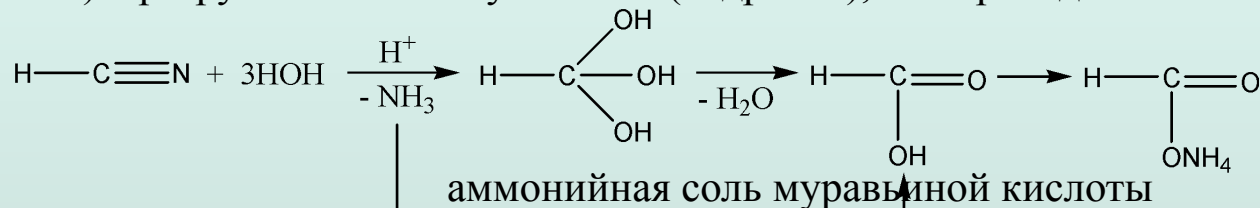
Подкисление

Цель - превратить нелетучие соли синильной кислоты (цианиды калия, натрия), в виде которых она находится в биологическом объекте, в свободную HCN, являющуюся легко летучим соединением



Нельзя воспользоваться сильными минеральными кислотами, т.к. это привело бы:

1) к разрушению молекулы HCN (гидролиз), что приведет к ее потере и недооткрытию:



(нормальная составная часть организма)

2) к переоткрытию фенола в результате гидролиза его сернокислых эфиров, являющихся нормальной частью биологического материала:



Аппаратура и техника перегонки

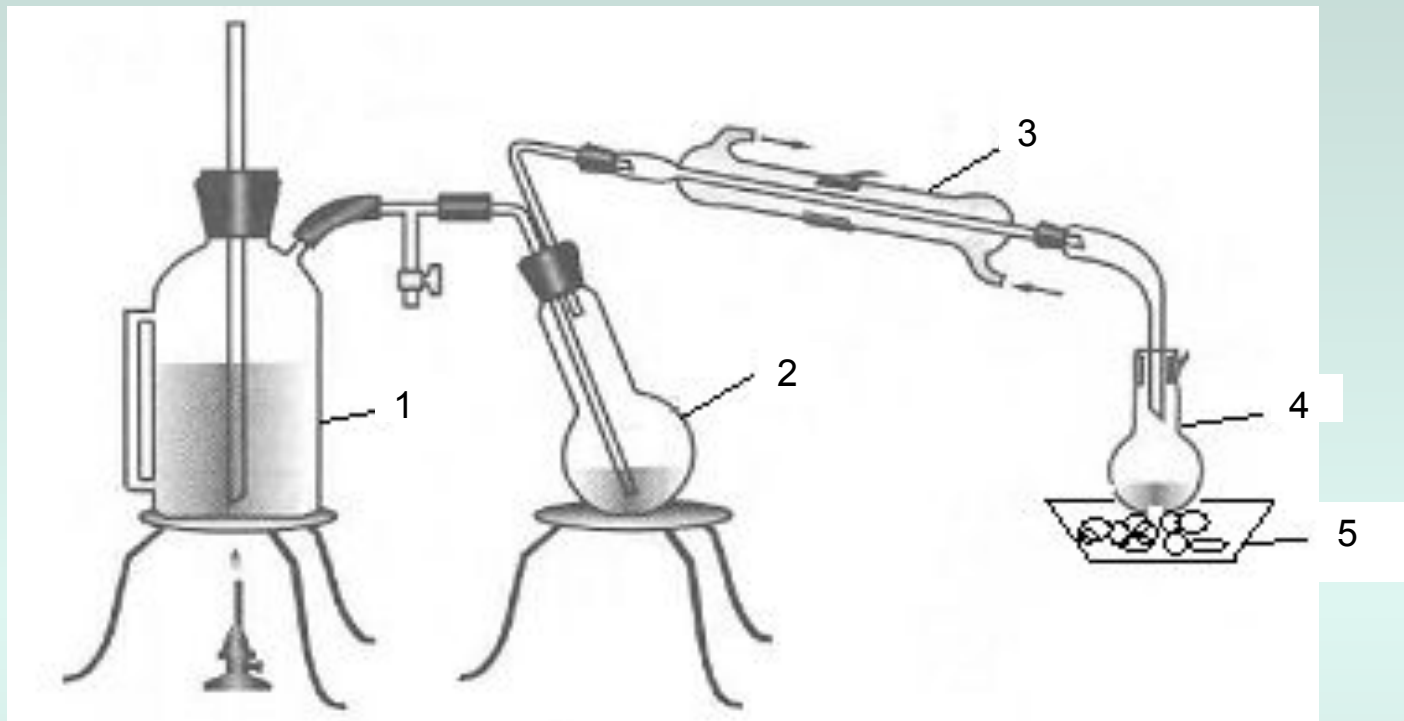


Рис. Установка для изолирования летучих ядов перегонкой с водяным паром.

1 - парообразователь; 2 – колба с объектом исследования; 3 - холодильник;

4 – приемник дистиллята, 5 – охлаждающий кристаллизатор.

При проведении исследования на группу «летучих» ядов, необходимо обращать внимание на следующее:

1. Запах объекта
2. Запах и внешний вид дистиллята.

Другие методы дистилляции:

- Микродистилляция
- фракционная перегонка
- паровоздушная дистилляция
- суховоздушная дистилляция
- прямая экстракция органическим растворителем