

TÍNH TOÁN CÁC THÔNG SỐ LƯỢNG TỬ VÀ MÔ PHỎNG MỘT SỐ CHẤT ĐỘC QUÂN SỰ BẰNG PHẦN MỀM HYPERCHEM

Đến tòa soạn 13-10-2023

Nguyễn Thanh Bình^{1*}, Kiều Thanh Cảnh²

1. Trường Sĩ quan Phòng hóa, Sơn Đông - Sơn Tây - Hà Nội

2. Trường đại học Trần Quốc Tuấn, Cổ Đông - Sơn Tây - Hà Nội

*Email: binhnb1982@gmail.com

SUMMARY

CALCULATION QUANTUMM PARAMETERS AND SIMULATION OF SOME MILITARY TOXICITIES BY HYPERCHEM SOFTWARE

In this paper, we used Hyperchem software to calculate the quantum parameters and simulate some military toxicities such as dioxine, CS, Yperit. They were calculated molecular energy, some structure parameters, free electron density, link length, molecular simulation. Solving the relationship between the structure and properties of this toxicities. From which to find the antidote and the method of detoxification.

Keywords: Simulation, toxicities, hyperchem, dioxin, yperit, CS.

1. MỞ ĐẦU

Trong chiến tranh, quân đội các nước đã từng sử dụng hóa chất, chất độc để đầu độc đối phương, hóa chất này được gọi là chất độc quân sự. Chất độc quân sự được phân chia nhiều loại, mỗi loại có tính chất và cơ chế gây độc hại khác nhau. Chẳng hạn, dioxin (2,3,7,8-tetrachlorua dibenzo-p-dioxin (TCDD)) là một chất gây ung thư cho con người, các nghiên cứu đã cho thấy 2,3,7,8-TCDD là chất gây ung thư nhóm 1 và khẳng định không có một liều lượng nào là an toàn hoặc ngưỡng dioxin mà dưới nó thì không gây ung thư. Ngoài ung thư, dioxin còn có thể liên quan đến một số bệnh nguy hiểm khác như bệnh râm da, bệnh đái tháo đường, bệnh ung thư trực tràng, thiếu năng sinh dục cho cả nam và nữ, sinh con quái thai hoặc thiếu năng trí tuệ, đẻ trứng (ở nữ)... Ở miền Nam Việt Nam, chất độc màu da cam và các loại thuốc diệt cỏ khác có chứa dioxin bắt đầu được thử nghiệm bởi quân đội Hoa Kỳ vào năm 1961 và được sử dụng rộng rãi với

hàm lượng cao trong chiến tranh từ năm 1967 đến 1971. Trong thời gian 10 năm đó, quân đội Mỹ đã rải 76,9 triệu lít hóa chất xuống rừng núi và đồng ruộng Việt Nam [1,2,4].

Chất độc o-clorobenzyldenmalononitril (CS) là hợp chất kết tinh màu trắng và có mùi hạt tiêu nhẹ. Nhiệt độ nóng chảy của CS là 96°C, nhiệt độ sôi 315°C, ở nhiệt độ này CS bị phân huỷ cho sản phẩm màu đen. CS tan ít trong cồn, ete và CCl₄, tan tốt trong axeton, benzen, clorofooc, dioxan, etylacetat và cacbondisulfua, CS hầu như không tan trong nước, có khả năng bay hơi mạnh đồng thời khuếch tán nhanh trong không khí. CS dễ bị hấp phụ bởi các vật liệu xốp như: Len, dạ, vải, gỗ, ngói, rom rạ... Chất độc CS có 2 dạng, đó là: CS1 và CS2. CS1: là hỗn hợp chứa 95% CS và 5% silicagen. CS1 tồn tại dưới dạng bột mịn và thường được nạp vào trong các loại vũ khí nổ hoặc thiết bị phun rải như: Bom, đạn, can, thùng phuy, dàn phóng vv...CS2: Tồn tại ở trạng thái lơ lửng tốt hơn CS1. Chất độc CS

gây tác hại chủ yếu đối với mắt, ở nồng độ cao CS có thể gây tác hại cho cả đường hô hấp và da. Chất độc CS gây trúng độc trên nhiều phương diện khác nhau như: Sau 20 đến 60 giây gây chảy nước mắt, đỏ mắt, nặng hơn có thể gây viêm giác mạc, thị lực giảm dần đến mất sức chiến đấu nhanh chóng. Trên đường hô hấp dưới tác dụng của hơi chất độc CS có thể bị hắt hơi liên tục, ho, rát họng và khó thở [1,2,4].

Chất độc di-(2-cloetyl)-thioete (yperit) là chất độc loét da. Da bị nhiễm độc thời gian từ 4 đến 6 ngày sẽ bị tẩy đỏ sau đó chuyển sang phồng, rộp và loét da. Nếu hít phải chất độc loét da sau 1 giờ thấy khô cổ, ho khan, khàn tiếng, chảy nước mắt, nước mũi dẫn tới viêm phổi cấp. Giọt độc loét da, rơi vào mắt có thể bị mù. Ăn uống phải lương thực (thực phẩm) hoặc uống nước nhiễm độc gây bệnh đường ruột, viêm loét bộ máy tiêu hóa, dẫn đến nhiễm độc toàn thân gây hậu quả trầm trọng và có thể chết [1,2,4].

Trong thực tế giảng dạy tại trường quân sự, khi nghiên cứu học tập về hóa cấu tạo, các chất hữu cơ; chất độc quân sự; chất và dung dịch tiêu độc, học viên gặp nhiều khó khăn trong việc giải thích các tính chất lý, hóa; khó hình dung cơ chế phản ứng tiêu độc; đánh giá kết

quả tiêu độc, ít trực quan, thiếu sinh động. Do vậy, để khắc phục những hạn chế trên là cần thiết, đã đặt ra nội dung nghiên cứu các đặc trưng và mô phỏng phân tử này bằng phần mềm hyperchem.

2. SƠ LƯỢC VỀ PHẦN MỀM HYPERCHEM

HyperChem là phần mềm đa chức năng được dùng trong lĩnh vực hóa học cấu tạo chất để tính toán tìm ra các thông số lượng tử của phân tử: mật độ electron phân bố trên các nguyên tử, góc liên kết, độ dài liên kết, mômen lưỡng cực, điện tích bề mặt, thể tích phân tử, số orbital phân tử... Và mô phỏng phân tử theo không gian hai chiều, không gian ba chiều. HyperChem được kết hợp chặt chẽ giữa các phương pháp bán kinh nghiệm (gồm: CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), MINDO (Modified INDO), MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric model 3), ZINDO/1, ZINDO/S), ab-initio, cơ học phân tử để tính tần số dao động, trạng thái chuyển tiếp của phân tử, động lực học phân tử và mô phỏng Monte Carlo. Các phân tử nghiên cứu khi tính toán phải được đặt trong trường lực [5].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tính toán các thông số lượng tử

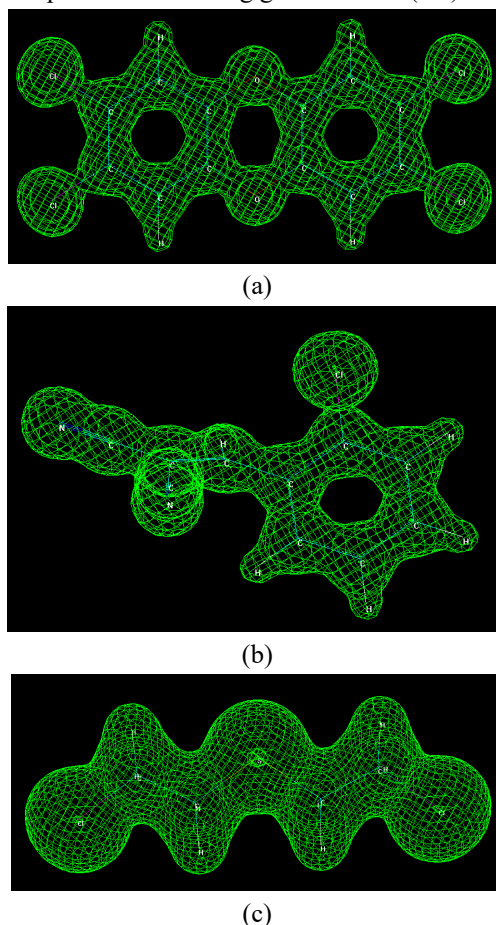
Bảng 1. Các giá trị năng lượng của phân tử / chất

Phân tử/chất Tham số	Dioxin	CS	Yperit
E_{total}	-8,6.104	-4,38.104	-3,6.10 ⁴
E_B	-2,5.103	-2,1.103	-1,06.10 ³
E_a	-8,3.104	-4,2.104	-3,5.10 ⁴
E_e	-4,4.105	-2,2.105	-1,3.10 ⁵
ΔH	-18.500	107.133	167.722
ΔH_H	-5.430	-9.570	0.890
E_{HOMO}	-8,9.10 ⁴	-9,9.10 ³	-8,99.10 ⁴
E_{LUMO}	-0,9.10 ⁴	-1,2.10 ³	-0,15.10 ⁴
$S (A^{02})$	404,02	367,69	331.35
$V(A^{03})$	717,29	565,48	479.62
$\mu (D)$	0,03977	4,337	0.987
Số orbital MO	76	57	36
Số e hóa trị	92	62	44

The diagram shows the molecular structure of 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine. The benzene ring is substituted with three methyl groups at the 2, 4, and 6 positions. The triazine ring is fused to the benzene ring. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The structure is labeled (a).

ORTEP diagram of the molecular structure of 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine, showing the benzene ring and the triazine ring with thermal ellipsoids at the 50% probability level. The structure is labeled (a).

Sau khi xây dựng công thức phân tử và tính toán tối ưu cấu trúc phân tử bằng phương pháp PM3 (Parametric model 3), tính toán đơn giản bằng phương pháp AM1 (Austin Model 1), cuối cùng, chúng ta thu được các phân tử tối ưu về mặt cấu trúc, từ đó có thể mô phỏng phân tử theo các kiểu: kiểu hình cầu-trụ (balls and cybers), kiểu hình cầu (balls), kiểu hình cầu chồng lên nhau (overlapping spheres), kiểu chấm (dots), kiểu chấm-gạch (sticks and dots). Các phân tử đã tối ưu về mặt cấu trúc, chúng ta mô phỏng giản đồ điện tích (mật độ electron) của phân tử theo không gian ba chiều (3D).



Trong tất cả các phân tử chất độc đã nghiên cứu trên, đều có tổng mật độ electron bằng 0,

vì phân tử trung hòa về điện tích. Từ các kết quả mô phỏng và tính toán thông số lượng tử, có những đánh giá như sau:

Chất độc dioxin: Ta nhận thấy phân tử 2,3,7,8- tetraclodibenzo-p-dioxin có cấu trúc tương đối phẳng, cân xứng, moment lưỡng cực phân tử nhỏ nhất trong các phân tử nghiên cứu 0,03977D. Bộ khung phân tử dioxin là hệ thống liên hợp vòng kín, mang đặc tính thơm hóa, trong phân tử không có liên kết đôi kép riêng rẽ. Điều này dẫn đến hàng loạt các tính toán thông số cấu trúc: mật độ electron, độ dài liên kết ở các vị trí đối xứng có kết quả bằng nhau. Cụ thể là mật độ electron của các nguyên tử clo tại các vị trí 2,3,7,8 rất thấp đều bằng +0,030, cho dù nguyên tử clo có độ âm điện cao $\chi=3,0$ đặc trưng cho khả năng hút electron về phía nó trong các liên kết cộng hóa trị, nguyên nhân là do hiệu ứng vòng thơm hút các electron hóa trị của clo và tại các vị trí cacbon 2,3,7,8 mà clo liên kết trực tiếp đều mang điện tích âm bằng -0,066, hai nguyên tử oxi có mật độ điện tích âm khá cao -0,121, bốn nguyên tử H có mật độ điện tích dương +0,175.

Từ số liệu trên có thể suy ra phân tử 2,3,7,8-tetraclodibenzo-p-dioxin rất bền về mặt hóa học trong điều kiện thường: không có khả năng tham gia phản ứng cộng vì trong phân tử không có liên kết bội riêng rẽ. Trong điều kiện cụ thể (nhiệt độ, nồng độ, xúc tác, thời gian...) nào đó có khả năng tham gia các phản ứng sau:

- Phản ứng thế nucleophin (S_N) vào các nguyên tử clo tại vị trí cacbon 2,3,7,8 với tác nhân thế nucleophin (tác nhân phản ứng ái nhân) như : OH^- , CH_3COO^- , $CH_3CH_2O^-$Phản ứng này đã thay thế tác nhân gây độc trong phân tử dioxin (nguyên tử clo) bằng các nhóm khác, tạo thành các sản phẩm ít độc. Theo nhiều tài liệu nghiên cứu các nguyên tử clo trong dioxin là tác nhân gây độc mạnh vì vậy việc loại bỏ (thay thế) chúng bằng các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác sẽ tạo ra chất khác có độc tính giảm hơn

nhieu. Điều này có nghĩa rất quan trọng trong việc xử lý tiêu độc dioxin sau chiến tranh ở Việt Nam, mà Binh chủng Hóa học đang tham gia xử lý [1,2,3].

- Phản ứng thế electrophin (S_E) vào các nguyên tử H ở vị trí cacbon 1,4,6,9 với các tác nhân electrophin: NO_2^+ , NH_2^+ ,...các phản ứng loại này không có giá trị trong tiêu độc vì không loại bỏ được tác nhân gây độc [1,2,3].

- Phản ứng phân hủy dưới tác động của nhiệt độ cao có khả năng xảy ra: phân tử dioxin có thể bị gãy tại vị trí hai nguyên tử oxi, vì trên giản đồ điện thế liên kết C-O phân cực mạnh. Trên thực tế, các nhà khoa học Mỹ đã thực hiện phương pháp nhiệt phân này để xử lý tiêu độc dioxin [1,2,3]. Tuy nhiên, các phản ứng đều xảy ra với tốc độ chậm.

Chất độc CS: Phân tử 2- clobenzyliden manolo dinitril có cấu trúc vắn, không phẳng, góc xoắn của phần nhóm thế chứa hai chức nitril so với mặt phẳng của vòng benzen là $-179,114^\circ$. Từ giản đồ điện thế 2D, 3D ta dễ dàng nhận thấy đặc điểm quan trọng của phân tử CS là hai trung tâm điện tích trái dấu ở hai phía của liên kết đôi C=C: âm về phía hai nhóm chức nitril và dương về phía vòng benzen, moment lưỡng cực phân tử khá cao $\mu=4,337D$ chứng tỏ phân tử không bền, dễ dàng bị phân hủy. Khi tham gia các phản ứng hóa học các tác nhân phản ứng sẽ tấn công vào vị trí liên kết đôi này là chủ yếu như [1,2,3]:

- Phản ứng thủy phân CS, phân tử nước tấn công làm đứt liên kết đôi C=C, bề gãy phân tử CS tạo ra hai hợp chất khác kém độc hơn. Để thúc đẩy tốc độ phản ứng thủy phân bằng cách gia tăng nhiệt độ phản ứng hoặc tăng nồng độ kiềm.

- Phản ứng oxi hóa cho CS tác dụng với hypochlorit HClO, tác nhân oxi nguyên tử cũng tấn công vào vị trí liên kết đôi tạo thành nhóm chức epoxy. Tuy nhiên sản phẩm tạo thành lại

có tác dụng độc hơn CS nên không có giá trị tiêu độc.

Chất độc yperit: Phân tử di-(2cloetyl)-thioete có cấu trúc gấp khúc, tương đối cân xứng, mật độ điện tích âm, dương đan xen nhau do đó moment lưỡng cực phân tử khá nhỏ $\mu = 0.987D$, hai nguyên tử cacbon ngoài cùng có độ điện tích âm thấp bằng $-0,063$ tạo điều kiện cho các tác nhân nucleophin thế vào vị trí hai nguyên tử clo đính vào hai nguyên tử cacbon đó như: nhóm thế OH^- trong phản ứng thủy phân tiêu độc yperit. Ta cũng có thể dùng các nhóm thế ancolat để thế vào vị trí của clo trong tiêu độc cá nhân, khí tài, đồ dùng... còn tiêu độc trên diện tích lớn (như công sự, đường xá, mặt đất) thì thông thường sử dụng nước được kiềm hóa để tiêu độc [1,2,3].

Tại nguyên tử lưu huỳnh có mức oxi hóa bằng không, nên về mặt lý thuyết yperit thể hiện cả hai tính chất oxi hóa và khử. Tính khử: khi cho yperit tác dụng với các tác nhân oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, monocloamin... khi đó nguyên tử lưu huỳnh trong sản phẩm tạo thành có số oxi hóa dương và ít độc hơn. Đây là phản ứng chính để tiêu độc. Tính oxi hóa: thể hiện khi cho yperit tác dụng với các chất khử mạnh như H nguyên tử mới sinh ra, CO, kim loại kiềm. Tuy nhiên điều này chưa được nghiên cứu nhiều. Ứng dụng của phản ứng này là vô cơ hóa mẫu chuyển S trong phân tử về dạng sunfua S^{2-} trong phân tích chất độc [4].

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở nghiên cứu ứng dụng phần mềm Hyperchem vào tính toán, mô phỏng cấu trúc một số chất độc quân sự và phản ứng đặc trưng của chất độc với chất tiêu độc, bài báo đã giải quyết được các vấn đề sau:

1. Đã tính toán được các thông số lượng tử, mô phỏng cấu trúc không gian của 3 phân tử chất độc quân sự tiêu biểu: dioxin, CS, yperit.
2. Đã giải thích phản ứng giữa chất độc với các chất tiêu độc tiêu biểu.
3. Đã giải quyết được mối tương quan giữa các thông số lượng tử, cấu trúc hóa học với các tính chất hóa học, xác định khả năng tiêu độc các chất độc nghiên cứu.
4. Góp phần đổi mới phương pháp dạy học, mô phỏng hóa cấu trúc của phân tử trong thế giới vi mô, tác động đến trực quan của người học từ đó có nhận thức đầy đủ đúng bản chất về cấu tạo hóa học của một chất. Khắc phục những điểm yếu của phương pháp dạy học cổ điển, làm cho người học luôn chủ động, tích cực, sáng tạo, tự nghiên cứu trong quá trình học tập.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Tư lệnh Hóa Học, (2000). *Chất độc và phân tích chất độc*, **tập 1, 2**. NXB Quân đội.
- [2] Bộ Tư lệnh Hóa Học, (2008). *Chất và dụng dịch tiêu độc, tẩy xạ, diệt trùng*. NXB Quân đội.
- [3] Phạm Văn Nhiêu, (2003). *Hóa học cấu tạo chất*. NXB ĐHQG Hà Nội.
- [4] S. Franke, P. Franz, W. Warnker (người dịch: Nguyễn Hữu Vĩ), (1984). *Hóa học các chất độc quân sự*, **tập 1,2**. NXB Quân đội.
- [5] Allision Howard, James McIver, Jack Collins, (2002). *HyperChem release 7*. Printed in USA.