

CHEMICKÉ ZBRANĚ V SÝRII A JEJICH NIČENÍ

FRANTIŠEK LIŠKA^a a LADISLAV STŘEDA^b

^a Katedra chemie a didaktiky chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Karlova v Praze, M. D. Rettigové 4, 116 39 Praha 1, ^b Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Praha frantisek.liska@pedf.cuni.cz

Došlo 15.12.14, přijato 10.4.15.

Klíčová slova: S-yperit (HD, bis(2-chlorethyl)sulfid) a sarin (GB, isopropyl-methylfosfonofluoridát), VX, S-[(2-(diisopropylamino)ethyl)-O-ethyl-methylfosfonothioát, výroba, detoxifikace, destrukce

Obsah

1. Úvod
2. Výroba vybraných BCHL
3. Metody ničení BCHL
4. Syrské chemické zbraně
5. Proces ničení syrských chemických zbraní
6. Závěr

1. Úvod

Chemické zbraně jsou deklarovány smluvními státy „Úmluvy o zákazu vývoje, výroby hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich ničení“. Tato multilaterální smlouva byla otevřena k podpisu v Paříži dne 13. ledna 1993 a je implementována Organizací pro zákaz chemických zbraní se sídlem v Haagu. Podle ní se pro účely ničení dělí chemické zbraně do tří kategorií na základě jejich struktury, účinku a časové posloupnosti jejich likvidace.

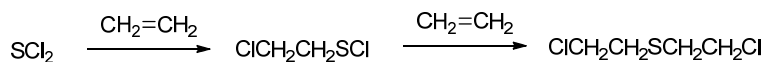


Schéma 1

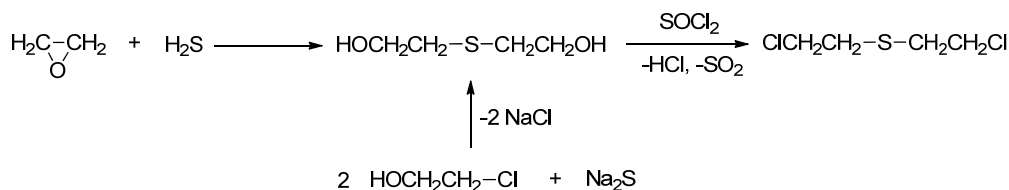


Schéma 2

Do kategorie 1 se řadí látky zpuchýřující (S-yperity, N-yperity, lewisity) a nervově paralytické látky (dále NPL) řady G (sarin, soman, cyklosin a tabun) a řady V (látky VX, VM případně Vx). Patří sem i látky, které mohou být v některé fázi výroby NPL použity jako reakční složky nebo jsou meziprodukty výroby NPL (prekurzory). Do kategorie 2 patří ostatní bojové chemické látky (dále BCHL) jako např. fosgen, kyanovodík a jejich části či komponenty a do kategorie 3 se řadí např. nenaplňená munice, granáty, letecké pumy.

Z uvedených sloučenin byly nejčastěji použity S-yperit (HD, bis(2-chlorethyl)sulfid) a sarin (GB, isopropyl-methylfosfonofluoridát). A právě tyto dvě BCHL byly společně s dalšími dvěma látkami – VX, S-[(2-(diisopropylamino)ethyl)-O-ethyl-methylfosfonothioát, a VM, S-[(2-(diethylamino)ethyl)-O-ethyl-methylfosfonothioát, součástí arzenálu chemických zbraní Sýrie. Je proto užitečné připomenout si základní postupy jejich výroby už proto, že meziprodukty v procesu jejich výroby se objevují také jako produkty v procesu jejich detoxikace.

2. Výroba vybraných BCHL**Výroba S-yperitů**

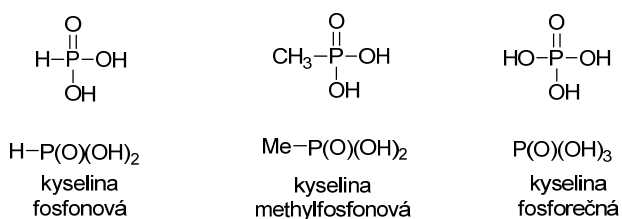
S-yperit vzniká ve výtěžcích až 92 % při adici dichlorsulfanu na ethylen, která se provádí při 60–70 °C v roztoku tetrachlormethanu; v prvním stupni se tvoří 2-chlorethansulfenylchlorid¹ (Schéma 1).

Lze jej vyrobit účinkem halogenidů anorganických kyselin (SOCl₂, PCl₃, COCl₂) na 2-(2-hydroxyethylsulfanyl)ethanol (thiodiglykol), který se připravuje reakcí ethylenoxidu (oxiranu) se sulfanem² nebo reakcí 2-chlorethanolu s dinatrium-sulfidem³ (Schéma 2).

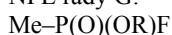
2.2. Výroba nervově-paralytických látek (NPL)

Struktura NPL řady G i řady V se obecně odvozuje od kyseliny fosforité, resp. od jejího tautomerního isomeru, kyseliny fosfonové, konkrétně pak od kyseliny methylfosfonové (odtud organofosfonáty). Výjimkou je tabun, který je funkčním derivátem kyseliny fosforečné (odtud organofosfáty) (Schéma 3).

Výchozí sloučeninou pro přípravu NPL řady G i V je chlorid fosforitý, který se sledem reakcí převádí na dichlorid methylfosfonové kyseliny (DC) a ten je základním



NPL řady G:



R = isopropyl

pinakolyl

cyklohexyl



sarin (GB)

soman (GD)

cyklosin (GF)

tabun (GA)

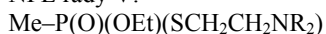
isopropyl-methylfosfonofluoridát

(3,3-dimethylbutan-2-yl)-methylfosfonofluoridát

cyklohexyl-methylfosfonofluoridát

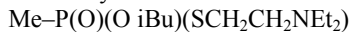
ethyl-*N,N*-dimethylfosforamidokyanidát

NPL řady V:



R = isopropyl

ethyl



VX

VM

Vx

S-[2-(diisopropylamino)ethyl]-*O*-ethyl-methylfosfonothioát

S-[2-(diethylamino)ethyl]-*O*-ethyl-methylfosfonothioát

S-[2-(diethylamino)ethyl]-*O*-isobutyl-methylfosfonothioát

intermediátem (prekurzorem) v jejich syntéze. Za zmínku stojí postup spočívající v methanolýze chloridu fosforitého na trimethyl-fosfit, který při zahřátí isomerizuje na dimethyl-methylfosfonát a ten reakcí s chloridem thionylu poskytne methylfosfonodichlorid (DC), oxid siřičitý a methylchlorid⁴ (Schéma 4).

Další přístup spočívá v reakci chloridu fosforitého s methylchloridem a chloridem hlinitým, při které vzniká komplex – trichlor(methyl)fosfonium-tetrachloridoaluminát, který hydrolyzou přechází na methylfosfonodichlorid (DC)^{5,6} (Schéma 5).

Bezprostředním prekurzorem syntézy NPL řady G je difluorid methylfosfonové kyseliny (DF), který vzniká reakcí methylfosfonodichloridu s bezvodým fluorovodíkem⁷ a který následnou reakcí s isopropylalkoholem v přítomnosti báze (např. isopropylaminu) poskytuje sarin (GB) a isopropylamonium-fluorid^{8,9} (Schéma 6).

Analogicky se připravuje reakcí methylfosfonodifluoridu (DF) s cyklohexanolem cyklosin (GF) a reakcí

Schéma 3



Schéma 4

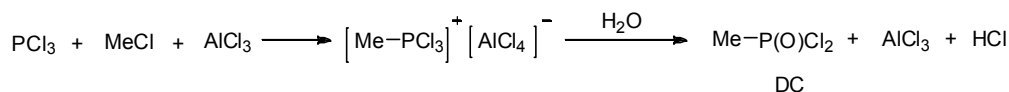


Schéma 5

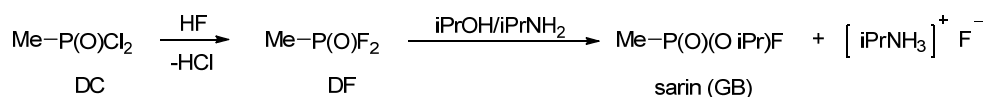


Schéma 6

s 3,3-dimethylbutan-2-olem (pinakolinalkoholem) se připravuje soman (GD).

Komplexní sůl – trichlor(methyl)fosfonium-tetrachloridoaluminát je také výchozí látkou pro dva prekurzory v syntéze NPL řady V. Účinkem sulfanu přechází na dichlorid methylfosfonothiové kyseliny⁷ (Schéma 7) nebo redukcí, např. Al, poskytne dichlorid methylfosfonité kyseliny, který se reakcí se sírou oxiduje na dichlorid methylfosfonothiové kyseliny⁵ (Schéma 8).

Parciální ethanolýzou Me-P(S)Cl_2 se připraví *O*-ethyl-methylfosfonothiochloridát, který reakcí s natrium-2-(diisopropylamino)ethanolátem za současného thiolthionového přesmyku přechází na látku VX (cit.¹⁰, Schéma 9).

Jiný postup spočívá v ethanolýze Me-P(S)Cl_2 na Me-P(S)(OEt)_2 , který se částečnou alkalickou hydrolyzou přemění na *S*-natrium- nebo *S*-kalium-*O*-ethyl-methylfosfonothioát, a ty reakcí s (2-chlorethyl)diisopropylaminem poskytují VX nebo reakcí s (2-chlorethyl)diethylaminem vytvářejí látku VM (cit.^{11,12}, Schéma 10).

Zmíněné terciární aminy se uvolňují z odpovídajících hydrochloridů. Posledně zmíněné složky – sodná sůl a oba hydrochloridy se také objevují na seznamu prekurzorů deklarovaných Syrii (viz dále).

Lze však vycházet i z dichlor(methyl)fosfanu, který se reakcí s ethanolem, sírou a amoniakem převede na amonnou sůl – *S*-amonium-*O*-ethyl-methylfosfthionát a ten analogickou alkylací poskytne látku VX (cit.¹³, Schéma 11).

Za zmínku stojí i postup spočívající v ethanolýze dichlor(methyl)fosfanu na diethyl-methylfosfonit, který v následující reakci s 2-(diisopropylamino)ethanolem poskytne smíšený diester – ethyl-(2-diisopropylamino)ethyl-methylfosfonit a ten přechází exotermní reakcí se sírou (systém liquid-solid) na *O*-ethyl-*O*-(2-diisopropylamino)ethyl-methylfosfonothioát, jenž podlehe thiolthionovému přesmyku na látku VX (cit.¹⁴, Schéma 12).

Uvedenými postupy se připravují NPL, které se použijí jako náplně do tzv. jednosložkové (unitární) munice.

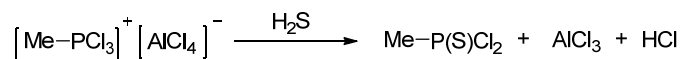


Schéma 7

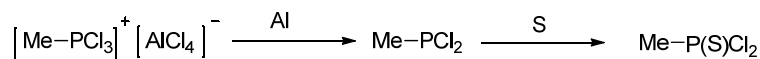


Schéma 8

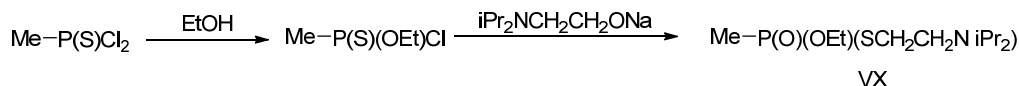


Schéma 9

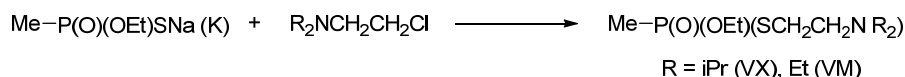


Schéma 10

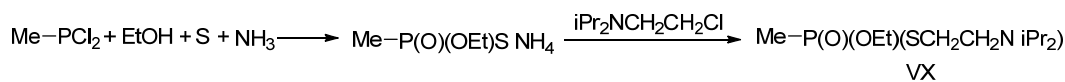


Schéma 11

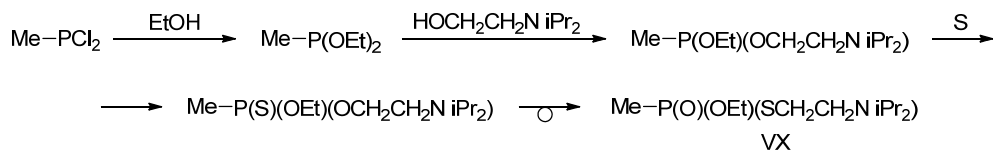


Schéma 12

Znamená to, že se při jejím plnění musí pracovat s předem vyrobenou (hotovou) velmi nebezpečnou NPL. Za „bezpečnější“ manipulační postup lze považovat přípravu tzv. dvojsložkové (binární) munice. Podstatou binárních receptur je vznik příslušné bojové chemické látky rychlou syntézou z relativně netoxických sloučenin (prekurzorů) při odpálení či dopravě chemické munice na cíl. Tyto prekurzory musí splňovat několik základních požadavků, jako je snadná výroba, rychlá a spontánní reakce mezi sebou, zanedbatelný výskyt vedlejších reakcí a pokud možno kapalně skupenství, vysoká stálost při skladování, ať již v chemické munici nebo v zásobnících. Za optimální se považuje použití již průmyslově vyráběných chemikálií pro jiné účely nebo výroby, jako jsou produkce pesticidů, detergentů nebo farmaceutických přípravků.

Úmluva definuje prekurzor jako jakoukoli reagující chemickou látku, která vstupuje do kterékoliv fáze libovolného postupu výroby toxické chemické látky. To zahrnuje veškeré klíčové složky binárního nebo vícesložkového chemického systému. Klíčovou složkou binárních nebo vícesložkových chemických systémů se rozumí prekurzor, který má nejvýznamnější úlohu při určování toxických vlastností konečného produktu a který rychle reaguje s jinými chemickými látkami v binárním nebo vícesložkovém systému.

V případě sarinu se jedná o reakci DF s roztokem, jenž obsahuje 72 % isopropylalkoholu a 28 % isopropylaminu, který slouží k neutralizaci vzniklého fluorovodíku (Schéma 13).

Ve zprávě z Edgewood Arsenal (USA) se DF popisuje jako extrémně čpavá látka dráždící oči a sliznice obdobně jako fluorovodík. Pokusy na zvířatech ukázaly, že DF

v parách je 150–1100 krát méně toxický než sarin, takže se dá říci, že jeho toxicita je srovnatelná s chlorem.

Pro binární aplikaci látky VX byl v USA vypracován postup ve dvou variantách. Prekurzorem pro konečný stupeň reakce je ethyl-[2-(diisopropylamino)ethyl]-methylfosfonit, který reakcí s kapalným dimethylpolysulfanem (systém liquid-liquid) vytváří přechodně *O*-[2-(diisopropylamino)ethyl]-*O*-ethyl-methylfosfonothioát a ten podléhá isomerizaci na látku VX (Schéma 14).

3. Metody ničení BCHL

Obecně jsou metody ničení chemických zbraní^{15–21} (resp. BCHL) – dekontaminace a detoxikace – rozděleny do dvou hlavních skupin: ničení využívající vysokou teplotu (spalování) a ničení při nižší teplotě (hydrolyza, resp. detoxikace BCHL následovaná další likvidací vznikajících reakčních produktů).

BCHL se spalují při teplotách až 1500 °C, kdy atomy prvků těchto látek přecházejí do svých nejvyšších oxidačních stavů (Schéma 15).

Nejčastějšími reakcemi, které se používají k detoxikaci či k dekontaminaci BCHL, jsou reakce solvolytické (zejména hydrolytické) a reakce oxidační. Tyto reakce probíhají za relativně mírných podmínek (okolní teplota, atmosférický tlak) a vzniklé reakční produkty se buď spalují nebo bitumenizují. Uvedený obecný popis vyplývá z popisu detoxikace S-yperitu a NPL.

Nejdostupnějším, nejlacinějším a pro detoxikaci S-yperitu postačujícím nukleofilem pro substituci atomů chloru v chlormethylových skupinách je voda, resp. vodný

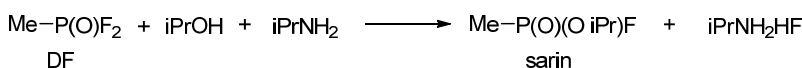


Schéma 13

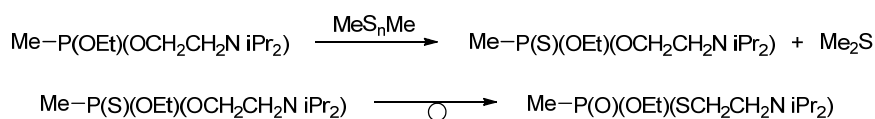


Schéma 14

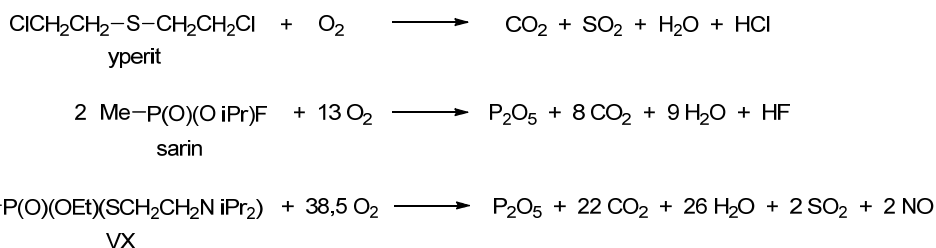


Schéma 15

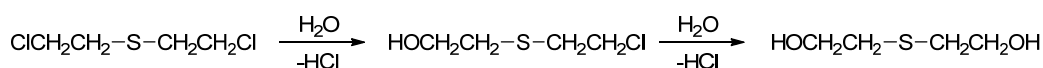


Schéma 16

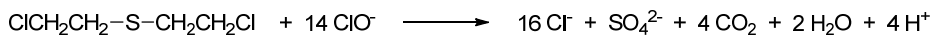


Schéma 17



Schéma 18



Schéma 19

roztok hydroxidu sodného. Při reakci vzniká nejdříve 2-(2-chlorethylsulfanyl)ethanol, který přechází dále na 2-(2-hydroxyethylsulfanyl)ethanol (thiodiglykol) (Schéma 16).

Nečekaně vysoká reaktivita atomů chloru v chlormethylové skupině S-yperitu se vysvětluje participací atomu síry na štěpení vazby C–Cl. Při reakci vzniká 2-(chlorethyl)thiiranium-chlorid, ve kterém je silně pnutý thiiraniový kation vysoce reaktivní a v následující reakci s vodou se vytváří 2-(2-chlorethylsulfanyl)ethanol; tento „poloviční“ yperit stejným sledem reakcí přechází na thiodiglykol²².

Pro detoxikaci BCHL se jako oxidační činidlo nejčastěji používá kyselina chlorná ve formě anorganických i organických chlornanů. K detoxikaci S-yperitu se používá např. vodný roztok chlornanu sodného či vápenatého. Oxidace probíhá na atomu síry a vznikají bis(2-chlorethyl)sulfoxid a bis(2-chlorethyl)sulfon, které jsou doprovázeny produkty následné eliminace, divinylsulfoxidem a divinylsulfonem.

Z uvedených produktů si zachovává zpuchýřující účinky bis(2-chlorethyl)sulfon. Proto se pracuje s přebytkem chlornanu po dobu potřebnou k úplnému oxidačnímu rozkladu celého skeletu (Schéma 17).

Sulfoxidy a sulfony vznikají také jako hlavní produkty při oxidaci S-yperitu „organickými“ chlornany jako např. chloraminem B, natrium-*N*-chlorbenzensulfonamidem, 3-chlorperoxy-benzoovou kyselinou, magnesiummonoperoxyftalátem, natrium-*N,N*-dichlorisokyanurátem, dichlorhydantoinem apod.

Sarin podléhá snadno hydrolyze v kyselém i v alkalickém prostředí, při které se přednostně štěpí vazba P–F. Prakticky se hydrolyza provádí za okolní teploty vodným roztokem hydroxidu nebo uhličitanu sodného. Vznikají netoxické reakční produkty – fluorid sodný a natriumisopropylmethylfosfonát, který se při vyšší teplotě hydrolyzuje až na kyselinu methylfosfonovou a isopropylalkohol (Schéma 18).

Z dalších detoxikačních činidel lze uvést peroxid vodíku v alkalickém prostředí (Schéma 19) nebo vodný roztok chlornanu sodného, ve kterém nukleofilnější chlornanový anion působí i jako katalyzátor (Schéma 20).

Na rozdíl od sarinu, v jehož molekule se štěpí vazba P–F selektivně a rychle, probíhá hydrolyza látky VX pomaleji a je značně neselektivní, vazby P–O a P–S se štěpí v různém poměru. Při bazické hydrolyze převládá štěpení vazby

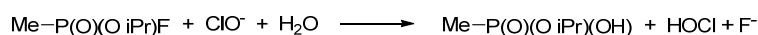


Schéma 20

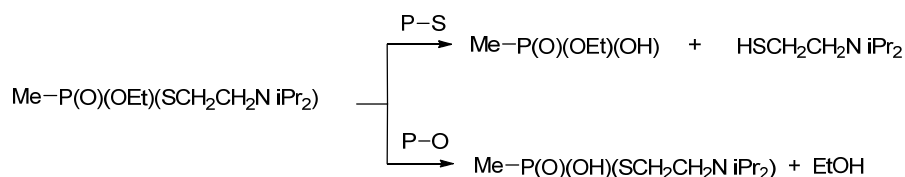


Schéma 21

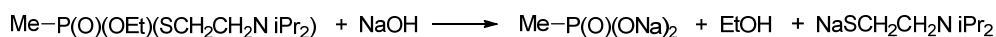


Schéma 22

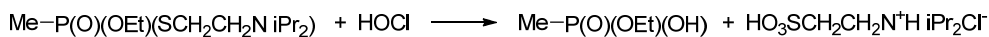


Schéma 23

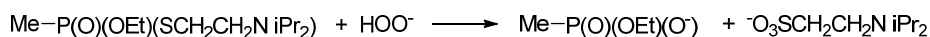


Schéma 24

P–S (87 %) a převažujícím produktem je netoxický ethylhydrogen-methylfosfonát a 2-(diisopropylamino)ethanthiol. Při štěpení vazby P–O (13 %) vzniká ethanol a *S*-[2-(diisopropylamino)ethyl]-hydrogen-methylfosfonothioát, který je srovnatelně toxický s látkou VX (Schéma 21).

Teprve při teplotě 90 °C a účinkem koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného pokračuje hydrolyza uvedených meziproduktů na netoxický dinatrium-methylfosfonát, ethanol a natrium-2-diisopropylaminoethanthiolát (Schéma 22).

Proto jsou pro detoxikaci látky VX zajímavá činidla, kterými dochází k selektivnímu štěpení vazby P–S a tím ke vzniku netoxických produktů. Patří mezi ně rozklad kyselinou chlornou a organickými chlornany, kdy vzniká ethylhydrogen-methylfosfonát a diisopropyl(2-sulfoethyl)amonium-chlorid (Schéma 23).

Při detoxikaci peroxidem vodíku v alkalickém prostředí vznikají stejné sloučeniny ve formě sodných solí (Schéma 24).

Látka VX podléhá substituční autokatalyzované hydrolyze ekvivalentním množstvím vody, při níž dochází k výlučnému štěpení vazby P–S (cit.²³). Předpokládá se, že reakce je zahajována konjugovanouází vzniklou po de-

protonaci ethylhydrogen-methylfosfonátu. Vzniklý anhydrid ethylhydrogen-methylfosfonátu rychle hydrolyzuje a regeneruje se příslušný ethylhydrogen-methylfosfonát. Probíhá tak vlastně autokatalyzovaná iontová reakce v téměř bezvodém prostředí a konečnými produkty reakcí jsou nakonec ethylhydrogen-methylfosfonát a odpovídající 2-(diisopropylamino)ethanthiol (Schéma 25).

Z teoretického hlediska je zajímavý průběh oxidační detoxikace látky VX, protože má v molekule dvě potenciální místa pro oxidaci²⁵. V neutrálním prostředí, v roztoku *tert*-butylalkoholu resp. v 50% vodném roztoku *tert*-butylalkoholu, dochází k oxidaci *m*-chlorperbenzooovou kyselinou (1 ekv. [O]) výhradně na bazičtějším atomu dusíku za vzniku stabilního *N*-oxidu, který se Copeho reakcí následně rozkládá na *O*-ethyl-*S*-vinylmethylfosfonothioát a diisopropylhydroxylamin (Schéma 26).

Při použití přebytku *m*-CPBA (3 ekvivalenty [O]) vznikají netoxické produkty (neobsahují vazbu P–S) a to ethylhydrogen-methylfosfonothioát a (2-sulfoethyl)diisopropyl-*N*-oxid (Schéma 27).

Použije-li se k oxidaci kyselý vodný roztok OXONU (2 KHSO₅ – K₂SO₄ – KHSO₄) dochází k selektivnímu štěpení vazby P–S a jako reakční produkty vznikají ethyl-

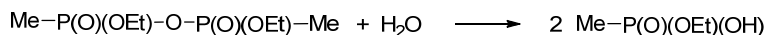
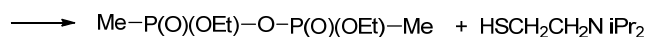
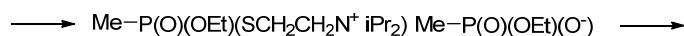
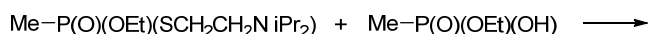
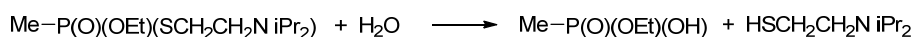


Schéma 25

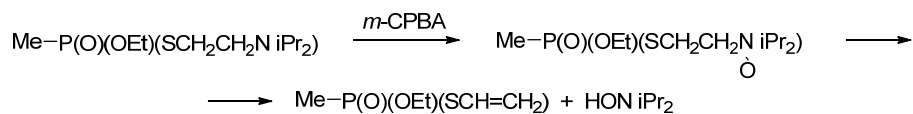


Schéma 26

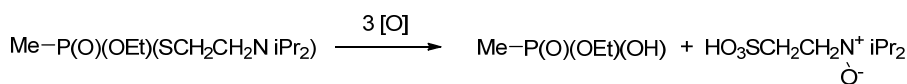


Schéma 27

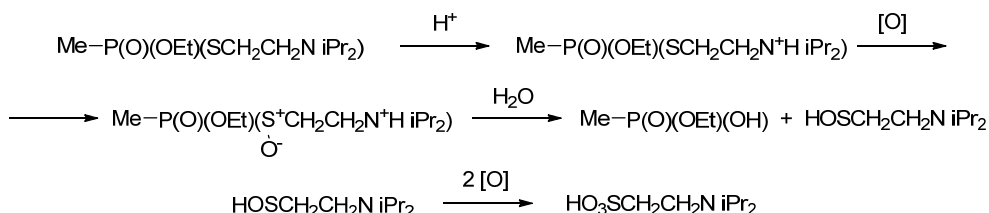


Schéma 28

hydrogen-methylfosfonát a 2-(diisopropylamino)ethansulfonová kyselina. Předpokládá se, že za těchto podmínek se nejdříve protonizuje atom dusíku za vzniku příslušné amoniové soli, čímž se zabrání jeho oxidaci a ta pak probíhá chemoselektivně na atomu síry. Vytvořením sulfoxidu se stává z alkylové části esteru dobře odstupující skupina, která snadno podléhá hydrolytickému štěpení vazby P–S, vzniká ethyl-hydrogen-methylfosfonát a 2-(diisopropylamino)ethansulfonová kyselina (neizolována), která se dále oxiduje až na kyselinu 2-(diisopropylamino)ethansulfonovou (Schéma 28).

Vysoká toxicita látky VX a přitom její nižší reaktivita při hydrolyze ve srovnání se sarinem se spekulativně vysvětluje právě tím, že látka VX se po vniknutí do organismu enzymaticky oxiduje na zmíněný sulfoxid, který se pak stává vysoce reaktivní při jeho interakci s hydroxylovou skupinou serinové části acetylcholinesterasy.

Existuje řada nukleofilních činidel (např. *o*-jodosylbenzenkarboxyláty, oximáty, hydroxamáty a postupů, např. komplexy kovů v micelárním prostředí, nanočástice kovů (Fe, Al, Zr) a biologické katalyzátory (fosfotriesterasy), které byly intenzivně studovány^{25–27}. Mají však význam spíše teoretický, protože jsou příliš drahé a pro detoxikace velkého množství NPL jsou prakticky nepoužitelné.

4. Syrské chemické zbraně

Sýrie byla dlouhodobě podezřívána z vlastnictví obrovského arzenálu chemických zbraní, ačkoliv skutečný

stav neznaly ani zpravodajské služby. Deklarace a následné zničení syrských chemických zbraní se významně urychlilo až po použití sarinu dne 21. 8. 2013 v oblasti Ghouty (Ghúta), městské části Damašku, a po následujícím nebezpečí hrozby amerického útoku na Sýrii. Přispěla k tomu i mise OSN určená k vyšetřování údajného použití chemických zbraní v souladu s rezolucí valného shromáždění OSN 42/37C a Rady bezpečnosti 620 (1989).

Inspektoři v průběhu této mise hovořili s lékaři, se zasaženými osobami, odebírali vzorky půdy, prováděli stěry ze stěn (do methylenchloridu či methanolu), ze vzorků munice a odebírali i vzorky vlasů, moči a krve pro následné analýzy, které se prováděly v určených laboratořích ve Švédsku a ve Finsku. V obou laboratořích byly v analyzovaných vzorcích kromě sarinu (GB) zjištěny produkty jeho solvolýzy a degradace²⁸ (viz Schéma 29).

V jedné z laboratoří byly nalezeny další zajímavé produkty (viz Schéma 30).

Pod hrozbou možné intervence USA souhlasila Sýrie se zveřejněním svých zásob chemických zbraní a prekurzorů pro jejich výrobu. Deklarovala 1308 tun chemických zbraní, z toho 1047 tuny chemických zbraní kategorie 1 a 261 tun chemických zbraní kategorie 2 (cit.²⁹).

Sírný yperit, 19,8 tun, byl jedinou syrskou bojovou chemickou látkou, která byla unitární. Nebyl laborován v munici k okamžitému použití, ale byl skladován v zásobnících. Ostatní chemické látky deklarované jako chemické zbraně kategorie 1 byly prekurzory nervově paralytických látek, které jsou v tomto kontextu zmiňovány jako binární prekurzory – methylfosfonyldifluorid DF (581 tun), iso-

Me-P(O)(O iPr)F	GB, sarin
Me-P(O)(OH)(O iPr)	IPMA, isopropyl-hydrogen-methylfosfonát (primární degradační produkt GB)
Me-P(O)(O iPr) ₂	DIMP, diisopropyl-methylfosfonát (vedlejší produkt z reakce GB nebo produkt jeho rozkladu)
Me-P(O)(OH)F	MPFA, methylfosfonomonofluorid, produkt hydrolyzy GB nebo jeho tepelného rozkladu

Schéma 29

Me-P(O)(OR)(O iPr), kde R = Me, Et, Pr, alkyl(Me, Et, Pr)-isopropyl-methylfosfonát

Me-P(O)(OMe)₂, dimethyl-methylfosfonát

F-P(O)(OMe)₂, dimethyl-fosforofluoridát

Me-P(O)(O i Pr)-O-P(O)(O iPr)Me, anhydrid isopropyl-hydrogen-methylfosfonátu

(CH₂)₆N₄, hexamethylentetraamin, urotropin

PF₆⁻, hexafluorofosfát

Schéma 30

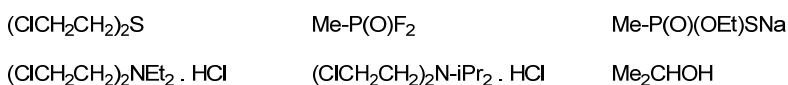


Schéma 31

propylalkohol (133 tun), hexamethylentetraamin (údajně až 78 tun) a další prekurzory jako např. *S*-natrium-*O*-ethyl-methylfosfonothioát (asi 130 tun), hydrochlorid (2-chlorethyl)diisopropylaminu a hydrochlorid (2-chlorethyl)diethylaminu (oba celkově asi 155 tun)^{30–32} (Schéma 31).

Jak již bylo uvedeno, klasická metoda syntézy sarinu jako binární bojové chemické látky představuje reakci DF se směsí 72 % isopropylalkoholu a 28 % isopropylaminu. V případě Sýrie se pro tyto účely nepoužívala k reakci s DF směs isopropylalkoholu s isopropylaminem, ale s hexamethylentetraaminem. Reakce probíhá snadno i při normální teplotě.

Z chemických zbraní kategorie 2 byly deklarovány prekurzory chemických zbraní kategorie 1 (dimethylfosfit, trimethylfosfit, chlorid fosforitý, oxychlorid fosforečný, isopropylamin, triethanolamin, 2-(diisopropylamino)ethanol, 2-chlorethanol), které jsou rovněž používány v chemickém průmyslu, jakož i další běžné chemické látky (methanol, butanol, kyselina chlorovodíková, fluorovodík, sulfid fosforečný)³¹.

5. Proces ničení syrských chemických zbraní

Rozhodnutí o způsobu likvidace syrských chemických zbraní významně ovlivnily dva faktory. Ukázalo se, že ničení chemických zbraní přímo na území Sýrie vzhledem k probíhající občanské válce není možné. Druhým důležitým faktem byla skutečnost, že všechny smluvní

státy Organizace pro zákaz chemických zbraní odmítly zničit syrské nejnebezpečnější chemické zbraně na svém území. To byl důvod ke schválení dosud bezprecedentní operace v dějinách této organizace – likvidovat tyto zbraně v mezinárodních vodách s využitím nově vyvinutého zařízení, které dosud nebylo pro tyto účely vyzkoušeno.

Schválený plán na ničení chemických zbraní Sýrie představoval chemickou detoxikaci nejnebezpečnějších chemických látek, *S*-yperitu a DF, na palubě lodi amerického námořnictva Cape Ray. Na lodi Cape Ray byly umístěny dva hydrolytické systémy, vyvinuté v Edgewood Chemical Biological Center v Marylandu, což je hlavní americké výzkumné a vývojové centrum v oblasti ochrany proti chemickým a biologickým zbraním. Yperit a DF zde byly ničeny trochu rozdílnými technologiemi. Yperit byl hydrolyzován dávkovým postupem v titanovém reaktoru v poměru přibližně 13,5 dílů vody teplé 95 °C na jeden díl yperitu. Reakcí vzniká roztok thiodiglykolu, chemické látky seznamu 2 podle Úmluvy, o koncentraci 3,8 hm.%. Po skončení reakce je přidáním hydroxidu sodného upraveno pH reakční směsi na hodnotu 12 (Schéma 32).

DF byl hydrolyzován kontinuálním procesem s použitím pěti dílů vody na jeden díl DF při okolní teplotě. DF se rozloží na methylfosfonovou kyselinu a fluorovodík. Dávkový proces využívající hydroxid sodný byl opět použit na úpravu pH (Schéma 33).

Hydrolytické produkty byly odvezeny z Cape Ray a následně jsou spalovány; produkty z hydrolyzy DF v komerční spalovně společnosti Ekokem v Riihimäki ve

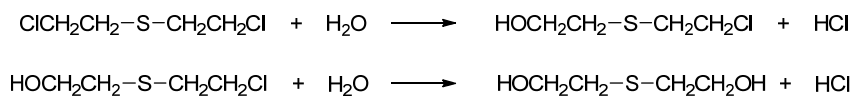


Schéma 32

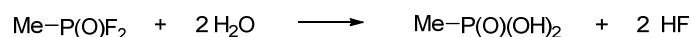


Schéma 33

Finsku a produkty z hydrolyzy yperitu v německé spalovně GEKA poblíž města Münster.

Kolem 130 tun *S*-natrium-*O*-ethyl-methylthiofosfonátu bylo zničeno rovněž ve finské spalovně a přibližně 155 tun obou dalších prekurzorů hydrochloridu (2-chlorethyl)diethylaminu a hydrochloridu (2-chlorethyl)diisopropylaminu bylo zničeno v komerční spalovně společnosti Veolia v Ellesmere Port ve Velké Británii. 133 tun isopropylalkoholu bylo zničeno na území Sýrie, stejně tak i zbytkový yperit v zásobnících.

Chemické zbraně kategorie 2 byly také ničeny spalováním: organické chemické látky ve finské spalovně společnosti Ekokem a anorganické sloučeniny v další spalovně společnosti Veolia v Port Arthur, Texas, USA.

6. Závěr

I když hlavní cíl požadovaný Úmluvou, tj. zničení všech chemických zbraní do roku 2012 nebyl dosažen, lze konstatovat, že chemické odzbrojení je v současné době jediným úspěšně probíhajícím procesem z hlediska ničení zbraní hromadného ničení. A zničení chemických zbraní Sýrie je významným mezníkem, který by mohl být impulsem i pro ostatní státy, které chemické zbraně s největší pravděpodobností vlastní a jejich ničení dosud nezahájily.

Je nutno poznamenat, že samotná otázka zničení syrijských chemických zbraní si vynutila zásadní politická rozhodnutí Organizace pro zákaz chemických zbraní už vzhledem k tomu, že poprvé bylo tak velké množství chemických zbraní vyvezeno mimo území smluvního státu. Úmluva jasně stanovuje, že je přísně zakázáno vyvážet tyto zbraně mimo území státu, který tyto zbraně vlastní. Rovněž je třeba zdůraznit i technické otázky ničení, především fakt, že nejnebezpečnější chemické zbraně nebyly ničeny v otestovaném stacionárním objektu na ničení chemických zbraní, ale na lodi s využitím specializovaných zařízení, které byly pro tento účel speciálně vyvinuty. A konečně je to i rychlost zničení nejnebezpečnějších deklarovaných chemických látek (sirný yperit a prekurzor DF), kdy první etapa, tj. detoxikace těchto látek hydrolyzou uskutečněná na moři, trvala cca 2 měsíce.

LITERATURA

1. Fuson R. C., Price C. C., Bauman R. A., Bullitt O. H., Jr., Hatchard W. R., Maynert E. W.: *J. Org. Chem.* **11**, 469 (1946).
2. Bent H.: *Science* **106**, 374 (1947).
3. Gomberg M.: *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1414 (1919).
4. Wojtowitz J. A.: US 4871486 (1989).
5. Perry B. J., Reesor J. B., Ferron J. L.: *Can. J. Chem.* **41**, 2299 (1963).
6. Kinner A. M., Perren E. A.: *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437.
7. Dawson T. P., Kennard K. C.: *J. Org. Chem.* **22**, 1671 (1957).
8. Monnard C., Quinchon J.: *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1084.
9. Bryant P. J. R., Ford-Moore A. H., Perry B. J., Wardrop A. W. H., Watkins T. F.: *J. Chem. Soc.* **1960**, 1555.
10. Christol H., Levy M., Marty C.: *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **265**, 1511 (1967).
11. Sjaas T., Zupanc S., Cosic M.: *Naucno-Technicki Pregled* **30**, 77 (1980).
12. Epstein J., Levy K. E., Michel H. O.: US 3903210 A (1975).
13. Wardrop A. W., Statford C.: GB 1346410 A (1974).
14. Eckhaus S. R., Jefferson C., Jr.: US 39111059 A (1975).
15. Yang Yu-Chu, J. A. Baker, J. R. Ward: *Chem. Rev.* **92**, 1729 (1992).
16. Yang Yu-Chu: *Chem. Ind.* **1995**, 334.
17. Yang Yu-Chu: *Acc. Chem. Res.* **32**, 109 (1999).
18. Smith B. M.: *Chem. Soc. Rev.* **37**, 470 (2008).
19. Talmage S. S., Watson A. P., Hauschild V., Munro N. B., King J.: *Curr. Org. Chem.* **11**, 285 (2007).
20. Epstein J.: *J. Chem. Educ.* **86**, 1377 (2009).
21. Kim K., Tsay O. G., Atwood D. A., Churchill D. G.: *Chem. Rev.* **111**, 5345 (2011).
22. Wang Q.-Q., Begun R. A., Day V. W., Bowman-James K.: *Org. Biomol. Chem.* **10**, 8786 (2012).
23. Yang Yu-Chu., Szafraniec L. L., Beaudry W. T., Rohrbaugh D. K., Procell L. R., Samuel J. B.: *J. Org. Chem.* **61**, 8407 (1996).
24. Yang Yu-Chu., Szafraniec L. L., Beaudry W. T., Rohrbaugh D. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6621 (1990).
25. Morales-Rojas H., Moss R. A.: *Chem. Rev.* **102**, 2497 (2002).
26. Trovaslet-Leroy M., Jolivald C., Froment M. T., Brasme B., Lefebvre B., Daveloose D., Nachon F., Masson P.: *Chem.-Biol. Interact.* **187**, 393 (2010).
27. Štengl V., Houšková V., Bakardjieva S., Murafa N., Maříková M., Opluštil F., Němec T.: *Mater. Charact.* **61**, 1080 (2010).
28. United Nations Mission to Investigate Allegations of the Use of Chemical Weapons in the Syrian Arab Republic. Report on the Alleged Use of Chemical Weapons in the Ghouta Area of Damascus on 21 August 2013. Note by the Secretary-General.
29. *Syrian Chemical Destruction Data*, as of 22 September 2014. <http://www.opcw.org/special-sections/syria/destruction-statistics/>. Staženo 15.11.2014.
30. *U.S. Completes Destruction of Sarin Precursors from*

Syria on the Cape Ray. Wednesday, 13 August 2014. <http://www.opcw.org/news/article/us-completes-destruction-of-sarin-precursors-from-syria-on-the-cape-ray/> Staženo 15.11.2014.

31. *Draft Report of the OPCW on the Implementation of the Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction in 2013*. EC-76/5, C-19/CRP.1, dated 11 July 2014. Executive Council OPCW.
32. Notman N.: *Eliminating Syria's chemical weapons*. Chemistry World. 21 May 2014.

F. Liška^a and L. Středa^b (^a Faculty of Education, Charles University, Prague, ^b State Office for Nuclear Safety): **Chemical Weapons in Syria and Their Destruction**

The syntheses, detoxification, decontamination and degradation of yperite (bis(2-chloroethyl) sulfide), sarin (isopropyl methylphosphonofluoridate) and VX (*S*-[2-(diisopropylamino)ethyl]-*O*-ethyl-methylphosphonothioate) are discussed in the context of sarin attack in Ghouta as well as of the destruction of chemical warfare agents and their precursors, declared by Syria.