

## تحضير أملاح لمشتقات حامض الفسفوريك ثنائي الاميد

عبد الاله ثابت محمد \* ثامر عبد الحمزة محمد العلواني \*\*

تاريخ قبول النشر ١٢/١٢/٢٠٠٤

## الخلاصة

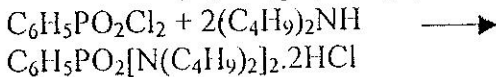
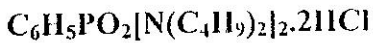
يتفاعل المركب  $C_6H_5PO_2Cl_2$  مع الأمين الثانوي  $R_2NH$  عند درجة حرارة الغرفة بنسبة مولية ٢:١ وباستخدام الكلوروفورم كمذيب وفي ظروف جافة لتكوين المركب  $[I] C_6H_5PO_2(NR_2)_2 \cdot 2HCl$  ، ويتفاعل المركب  $[I]$  مع محلول هيدروكسيد كل من الصوديوم والبوتاسيوم بنسبة مولية ٣:١ . تم تحضير الأملاح  $NaPO_2(NR_2)_2 \cdot 5H_2O$  و  $KPO_2(NR_2)_2 \cdot H_2O$  حيث  $(R = C_6H_5-, C_4H_9-)$  . تم تشخيص المركبات المحضرة من خلال التحليل الكمي للعناصر وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية بالإضافة الى الخواص الفيزيائية ، فبالنسبة للاسترتين العائدين للمركب  $[I]$  لوحظ وجود جزيئين من  $HCl$  ترتبطان بذرتي النيتروجين المرتبطتان بذرة الفسفور من خلال الزوج الالكتروني المنفرد اما بالنسبة للأملاح الصوديوم والبوتاسيوم فقد تم اقتراح بنية أيونية لهما .

## المقدمة

في صناعة الأسمدة لفعاليتها العالية لتثبيت عمل الإنزيم Ureas ومنع تحلل اليوريا (8-10) .

## الجزء العملي

## I - تحضير المركب



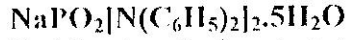
تم إجراء التفاعل في جو من النيتروجين وبعيدا عن الرطوبة حيث اذيب ١٠غم (٤٧,٣ mmol) من فنييل حامض الفسفوريك ثنائي الكلور في ٢٠ مللتر من الكلوروفورم الجاف ثم اضيف له ١٢,٢غم (٩٤,٦mmol) من الأمين ثنائي الفينيل والمذاب في ٣٠ مللتر من الكلوروفورم الجاف على شكل قطرات مع التحريك في حمام تلجسي لمدة ساعة ونصف ، بعدها استمر التفاعل لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة الغرفة حيث يلاحظ ومنذ البداية تكون راسب ابيض وخروج غاز كلوريد الهيدروجين. يرشح الناتج ثم يغسل بالايثانول الجاف والبارد ويعاد بلورة المنتج بالاستيون ثم تجفف المادة تحت ظروف الضغط المخفف فوجد أن وزن المنتج يساوي ١٨,٥

بالرغم من وجود دراسات واسعة لمركبات حامض الفسفوريك ثنائي الهالوجين  $HPO_2X_2$  (١) إلا أن مشتقات الحامض ثنائي الاميد لم تدرس بشكل واسع من قبل الباحثين . ويعتبر stokes (٢) أول من أشار إلى امكانية تحضير حامض الفسفوريك ثنائي الأمين  $HPO_2(NH_2)_2$  . حيث تمت دراسة هذا الحامض بشكل تفصيلي ومركز من قبل Klement ومجموعته (٣) واستطاع تحضير فوسفات ثنائية الامين للبوتاسيوم والباريوم (٤) إلا انه لم يدرسها بشكل مفصل . ولقد ادعى Sadana (٥) بأنه استطاع تحضير بعض أملاح عناصر القلوية للحامض إلا أن ما ذكر في الدراسة لا يتطابق مع نتائج البحوث اللاحقة والتي تم فيها تحضير أملاح للصوديوم (٦) والمغنيسيوم (٧) حيث أشارت النتائج بان المركبات الناتجة لا تكون ثابتة في درجة حرارة الغرفة وإنما تتحلل عندما تكون درجة الحرارة أعلى من ٥° م . إن هذه الدراسة تهدف الى استبدال ذرات الهيدروجين في الاميد بمجاميع عضوية وبالتالي تحضير أملاح جديدة تكون مستقرة حراريا وذلك للأهمية التطبيقية لهذا النوع من المركبات كونها تستخدم

\* دكتوراه- قسم الكيمياء كلية العلوم للبنات جامعة بغداد  
\*\* قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة بابل

نسبة العناصر نظريا	ZP	ZN	ZK	ZH	ZC
٤٤,٤١	٥,٢٢٤	١,٤٨	١٠,٣٤	٤٤,٤١	٤٤,٤١
٤٢,٥٢	٥,٢٨٢	١,٧	١٠,٥٨	٤٢,٥٢	٤٢,٥٢

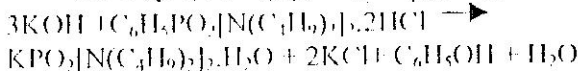
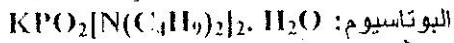
IV- تحضير المركب ثنائي فنييل ثنائي الاميد فوسفات الصوديوم



تم تحضير المركب بنفس الطريقة السابقة ولكن باستخدام الاستر (II) حيث كانت نسبة المنتج تساوي ٤٠% ووجد ان الخواص الفيزيائية للمركب متشابهة مع المركب السابق.

نسبة العناصر نظريا	ZP	ZN	ZK	ZH	ZC
٤٤,٤١	٥,٢٢٤	١,٤٨	١٠,٣٤	٤٤,٤١	٤٤,٤١
٤٢,٥٢	٥,٢٨٢	١,٧	١٠,٥٨	٤٢,٥٢	٤٢,٥٢

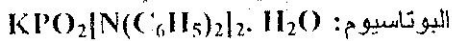
V- المركب ثنائي بيوتيل ثنائي الاميد فوسفات



أذيب ٢,٥ غم (5.3 mmol) من الاستر (I) في ٢٠ ملتر من الماء وأضيف له مع التحريك ٠,٨٩ غم (1.76 mmol) من هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب في ٢٥ ملتر من الماء عند درجة ٦٠م ثم تم تسخين محتويات التفاعل الى درجة حرارة ٧٠ م ولمدة ساعة حيث تكون محلول رائق ، بردت محتويات التفاعل الى درجة حرارة الغرفة ثم أضيف لها حوالي ٥٠ ملتر من الكحول الايثيلي حتى يبدأ المحلول بالتعكر ووضع المحتويات في حمام ثلجي لمدة ساعتين ثم رشح الراسب الأبيض المتكون وتم تجفيفه فوجد ان وزن الراسب المتكون ٠,٨٤ غم بنسبة منتج ٤٩% .  
لملح المتكون مسحوق ابيض يذوب في الماء ولا يذوب في المذيبات العضوية وثابت بالتسخين حتى درجة حرارة أعلى من ٣٥٠ م.

نسبة العناصر نظريا	ZP	ZN	ZK	ZH	ZC
٥١,٠١	٥,٢٤	١,٤٤	١٠,١	٥١,٠١	٥١,٠١
٤٩,١٢	٥,٢٦	١,٤٦	١٠,٢٢	٤٩,١٢	٤٩,١٢

VI- المركب ثنائي فنييل ثنائي الاميد فوسفات

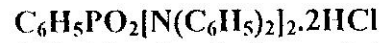


تم تحضير المركب كما في الفقرة السابقة ولكن باستخدام الاستر (II) بنسبة منتج تساوي ٥٤% كماظهر أن الخواص الفيزيائية كالإذابة وعدم التفتك بالحرارة كانت متشابهة.

غم بنسبة منتج ٨٣% . المادة الناتجة مادة بلورية بيضاء تذوب في رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم وقليلة الذوبان في الايثر والبنزين والماء وتتفكك بدرجة حرارة أعلى من ٢٨٠ م .

نسبة العناصر نظريا	ZP	ZN	ZK	ZH	ZC
٥٦,٢٢	٥,١٦	١٥,١٤	١,١٥	٥٦,٢٢	٥٦,٢٢
٥٦,٢٢	٥,١٦	١٥,١٤	١,١٥	٥٦,٢٢	٥٦,٢٢

II- تحضير المركب



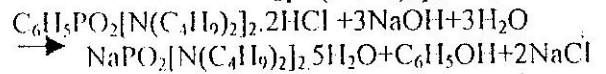
تم تحضير المركب بنفس الطريقة السابقة عدا ان يكون التفاعل في درجة حرارة الغرفة وبنسبة منتج تساوي ٧٦% .

تكون المادة الناتجة بشكل بلورات بيضاء تذوب في رابع كلوريد الكربون والاسيتون والبنزين وقليلة الذوبان في الايثانول والكلوروفورم . لا تذوب في الماء البارد ولكنها تذوب في الماء الحار وتتفكك عند حرارة أعلى من ١٧٠ م .

نسبة العناصر نظريا	ZP	ZN	ZK	ZH	ZC
٦٥,٥٢	٥,١	١٢,٨٢	٤,٨١	٦٥,٥٢	٦٥,٥٢
٦٦,٢٢	٥,٢٦	١٢,٨١	٥,٠٧	٦٦,٢٢	٦٦,٢٢

III- تحضير المركب ثنائي بيوتيل ثنائي الاميد

فوسفات الصوديوم :



أذيب ٢,٥ غم (5.3 mmol) من الاستر المحضر (I) في ٢٠ ملتر من الماء وأضيف له مع التحريك 0.7 غم (1.76 mmol) من هيدروكسيد الصوديوم المذاب في ٢٠ ملتر من الماء في درجة حرارة ٦٠-٧٠ م حيث تكون محلول رائق ، تم تبريد محتويات التفاعل الى درجة حرارة الغرفة ثم أضيف الكحول الايثيلي على شكل قطرات لحين حدوث تعكر في المحلول . وضع الناتج في حمام ثلجي لمدة ساعتين حيث تكون راسب ابيض تم ترشيحه وغسله بالايثانول البارد وتجفيفه في جهاز الضغط المخلخل ووجد ان وزن الناتج ٠,٨٨ غم بنسبة منتج ٤٥% .

المادة الناتجة تكون مسحوق ابيض يذوب في الماء ولا تذوب في الايثانول والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون وثابتة حتى درجة حرارة أعلى من ٣٥٠ م .

جدول: (١)  
يوضح مواقع حزم الامتصاص وطيف الأشعة  
فوق البنفسجية للمركبات المحضرة

الامتصاصية	طول الموجة	صيغة المركب
١,٢٥٧	٢١٧	I $C_2H_3PO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 2HCl$
١,٣٨١	٢٤٢	
١,٣١٩	٢٤٠	
١,٣٣٧	٢١٦	II $C_2H_3PO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 2HCl$
١,٠٧٢	٢٤٢	
١,٠٩٢	٢٤٤,٥	
١,١١٦	٢٢٩	III $NaPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 5H_2O$
١,٠٢٢	٢٧٨	
٢,١١١	٢٠٨,٥	IV $NaPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 5H_2O$
١,٠١٧	٢٤٢	
١,٢١٣	٢٨٠	
١,٠١٥	٢٤٠	V $KPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot H_2O$
١,٠٢٦	٢٧٥	
١,١٣٤	٢٤٠	VI $KPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot H_2O$
١,١٧٠	٢٤٢	
١,٠١٧	٢٨٤	

جدول (١)

يوضح بعض الترددات وشدتها لأطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة

الاصوة	I					
	$C_2H_3PO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 2HCl$	$C_2H_3PO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 2HCl$	$NaPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 5H_2O$	$KPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot H_2O$	$NaPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot 5H_2O$	$KPO_2[N(C_2H_5)_2] \cdot H_2O$
DC-H	F٠٢٠ s	F٠٥٠ m	F٠٠٠-F٠٥٠ br	F٠٠٠-F٠٥٠ br	F٠٠٠-F٠٥٠ br	F٠٠٠-F٠٥٠ br
	٢٢٦٠-٢٧٠٠ br	٢٢٧٠-٢٧٠٠ br	-	-	-	-
DC=C(Aromatic)	١٥٤٠ s	١٥٦٥ m-s	-	-	١٥٤٠ s	١٥٤٠ s
	١٢٠٧ s	١٢١٠ s	-	-	-	-
DP-O-C	١٥٥ s	١٥٥ s	-	-	-	-
	100 s	١٥٥ s	-	-	-	-
DAS PO <sub>2</sub>	-	-	١١٢٠ s	١١٢٠ s	١١٨٠ s	١١٧٠ s
	-	-	١٠٢٠ s	١٠٢٠ s	١٠٢٠ s	١٠٢٠ s
DS PO <sub>2</sub>	-	-	٨١٠ s	٨٠٠ s	٧٩٠ s	٧٨٠ s
	-	-	٧٢٠ m	٧٢٠ s	٧٨٠ s	٧٨٠ s
DAS PN <sub>2</sub>	770 s	٧٢٠ s	٧٢٠ m	٧٢٠ s	٧٨٠ s	٧٨٠ s
	٧٢٠ s	٧٢٠ s	-	-	٧٨٠ s	٧٨٠ s

## المناقشة

١- أطيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات المحضرة.

من خلال استعراض الجدول (١) يمكن ملاحظة ما يأتي :

١- ظهور حزم امتصاص عند ( ٢٦٠ ، ٢١٦ ) نم و ( ٢٦٤ ، ٢١٦ ) نم للمركبين ( II ، I ) والتي تعزى إلى انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  وباللمقارنة مع المركب  $(C_6H_5)_2NH$  والذي يظهر حزم امتصاص عند ( ٢٨٣ ، ٢٠٩ ، ٥ ) نم<sup>(١١)</sup> نلاحظ إن الحزم في الاسترئين قد أزيحت إلى طول موجي أقل وذلك بسبب وجود جزيئين مرتبطة بذرتي النيتروجين والتي تقوم بأشغال الزوج الإلكتروني الموجود على كل ذرة وبالتالي تؤثر في قيم حزم الامتصاص المذكورة. أما حزم امتصاص الامتصاص والتي ظهرت عند طول موجي ( ٢٤٣ ، ٢٤٢ ) نم فهي تعزى إلى امتصاص الأصرة  $P=O$  والتي مع مقارنتها بالمركب  $C_6H_5OPOCl_2$  نجد انها متطابقة تقريبا حيث تظهر عند طول موجي ( ٢٤١ ) نم<sup>(١٢)</sup>.

٢- بالنسبة للمركبات (III ، IV ، V ، VI) فيمكن ملاحظة اختفاء الحزمة ٢٦٠ نم والتي ظهرت في الاسترئين ( I ، II ) ، كذلك يمكن ملاحظة ظهور حزم امتصاص عند طول موجي

( ٢٧٥ ، ٢٧٨ ) نم في المركبين ( III ، V ) والتي تكون متطابقة مع المركب  $(C_6H_5)_2NH$  والذي يظهر حزمة امتصاص عند ٢٧٤ ، ٥ نم<sup>(١١)</sup>.

ب- أطيف الأشعة تحت الحمراء من خلال دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء وملاحظة بعض الترددات في الجدول (٢) يمكن ملاحظة ما يأتي :

١- عند مقارنة حزم الامتصاص في المركبين المحضرين ( II ، I ) مع المركب  $C_6H_5OPO(NH_2)_2$  والذي يظهر حزم امتصاص في مدى ٨٥٠-٦٠٠ سم<sup>١</sup> تعزى للمجموعة  $PN_2$ <sup>(١٣)</sup> ، نلاحظ في المركبين

( II ، I ) ظهور حزم امتصاص قوية عند ( ٧٧٠ ، ٦٦٠ ) سم<sup>١</sup> و ( ٧٦٠ ، ٦٣٠ ) سم<sup>١</sup> على التوالي والتي تعزى إلى حزم  $PN_2$  المتناظرة وغير المتناظرة ، أما سبب ازاحتها إلى تردد أقل فيعود إلى ارتباط ذرة النيتروجين في المركبين مع جزيئة HCl والتي تظهر حزمة امتصاص في مدى ٢٧٦٠-٢٧٠٠ سم<sup>١</sup> تعزى إلى الأصرة  $N^+-H$  وأصرة  $H-Cl$ <sup>(١٤)</sup><sup>(١٥)</sup>.

٢- ظهور حزمة امتصاص قوية في المركبين ( II ، I ) عند ( ٩٨٠ ، ٩٥٥ ) سم<sup>١</sup> على التوالي والتي تعود للأصرة  $P-O-C$  والتي تتفق مع ما ظهر في المركب  $C_6H_5OPO(NH_2)_2$  والذي

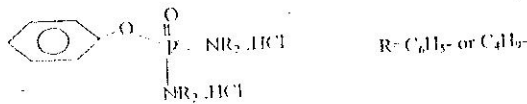
يظهر حزمة امتصاص عند ٩٥٤ سم<sup>١</sup> أما بالنسبة للأصرة  $P=O$  فقد ظهرت عند تردد ( ١٢٠٠-١٢١٠ ) سم<sup>١</sup> في المركبين ( I ، II ) على التوالي والتي تتفق قيمها تماما مع البحوث المنشورة<sup>(٥)</sup><sup>(١٦)</sup>.

٣- وعند مقارنة قيم الامتصاص للأملاح الأربعة المحضرة للصدوديوم والبوتاسيوم ومقارنتها مع الاسترئين ( II ، I ) يمكن ملاحظة اختفاء حزم الامتصاص عند ( ٢٢٦٠-٢٧٠٠ ) سم<sup>١</sup> والعائدة إلى الأصرتين  $N^+-H$  و  $HCl$  وكذلك عدم ظهور حزمة الامتصاص ١٥٩٠ سم<sup>١</sup> والعائدة إلى مط  $C=C$  في الحلقة الأروماتية في المركبين ( III ، V ) حيث يؤكد ذلك كسر لأصرة الأوكسجين - كاربون المرتبطة بمجموعة الفينيل. أما حزم  $P-O-C$  و  $P=O$  فقد اختفت وظهرت بدلا منها حزمين قويتين في كل مركب وذلك عند تردد ١١٦٠-١١٨٠ سم<sup>١</sup> تعزى إلى مط غير متناظر للأصرة  $PO_2$  وتردد ١٠٣٠ سم<sup>١</sup> تعزى إلى مط متناظر للأصرة  $PO_2$  s v ويمكن تفسير ذلك بحصول حالة رنين

( Resonance ) بين الأصرة المنفردة والمزدوجة لذرتي الأوكسجين المرتبطة بذرة الفسفور في الأيون السالب<sup>(١)</sup>.

كما ظهرت حزم امتصاص قوية عند المدى ( ٦٨٠-٨١٠ ) سم<sup>١</sup> والتي تعزى إلى حزم مط  $PN_2$  متناظرة وغير متناظرة والتي تتفق قيمها مع المركبات المحضرة والمشابهة لها<sup>(١٧)</sup>.

مما سبق إضافة إلى الخواص الفيزيائية التي ظهرت للمركبات المحضرة فقد تم اقتراح الشكل التالي للاسترئين والذي يكون مشابها لشكل المركب  $C_6H_5OPO_2(NH_2)_2$  الذي تم دراسة تركيبه بواسطة طيف الأشعة السينية<sup>(١٨)</sup>.



أما بالنسبة لمركبي الصدوديوم والبوتاسيوم فبالإضافة إلى ما ذكر في تفسير الأطيف لها فإن قابلية ذوبانها الجيدة في الماء إضافة إلى استقرار هذه المركبات عند درجات حرارة عالية يجعل من المرجح اقتراح بنية أيونية حيث يكون شكل الأيون السالب كما يأتي :



- phosphorus compounds  
*Spectrochimica Acta*. 20:467-487.
14. Doasch, L.W. and Smith, D. C. 1951. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. *Analy. Chem.* 23(6):853-868.
15. Ault, B.S. Steinback, E. and Pimentel, G.C. 1975. Matrix Isolation Studies of Hydrogen Bonding. The Vibrational Correlation Diagram. *J. Phys. Chem.* 79:615-620.
16. Pressel, V. and Schmidt, A. 1977. The Vibrational Spectra of Dimethylamino Methoxyphosphoryl compounds. *Z. anorg. allg. Chem.* 434 : 171-174.
17. Schenk, Von P.W. and Scheffer, K. 1967. About the Reaction of Diphosphoropentaoxide with Liquid Ammonia. *Z. anorg. allg. Chem.* 356:56-70.
18. Bullen, G.J. and Dann, P.E. 1972. The Crystal Structure of Phenyl Phosphordiamidate. *Acta Cryst.* B29:331-337.
19. Sato, S. Takayanagi, T. and Watanabe, M. 1989. The Synthesis and Chemical Reaction of Magnesium and Calcium ( Bis Phosphordiamidates) with Acids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62:267-274.

وهذا الشكل يتطابق مع الكثير من المركبات  
 المحضرة كالمركب  $(^{17}) \text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$   
 والمركب  $(^{13,17}) \text{Mg}[\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

## المصادر

1. Dehnicke, K. and Shihada, A.-F. 1976. Structural and bonding Aspects of Oxohalogeno Phosphoric Acids. *Structure and bonding*. 28: 52-82.
2. Stokes, N.H 1894. *Amer. Chem. J.* 16: 123.
3. Klement, R and Koch, O. 1954. *Chem. Ber* 87:333.
4. Klement, R. Biberacherand, G. and Hille, V. 1957. Monoamido- and diamidophosphoric acids. *Z. anorg. allg. Chem.* 289:80.
5. Sadana, Y. N. 1969. Studies of the phosphordiamidates of alkali metals. *Canad. J. Chem.* 47 :2613-2617.
6. Watanabe, M. and Sato, S. 1986. The synthesis and thermal behavior of sodium phosphordiamidate. *J. Mater. Sci.* 21:2623-2629.
7. Watanabe, M. and Sato, S. 1989. The synthesis and thermal behavior of magnesium bis( phosphordiamidate ). *J. Mater. Sci.* 24: 885-892.
8. Rao, D. L. N. and Ghai, S. K. 1986. *Plant soil*. 94 : 313.
9. O'Connor, M. J. and Hendrickson, L. L. 1987. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:1062.
10. Kot, M. Zaborska, W. and Orlinska, K. 2001. *J. Enz. Inh. Med. Chem.* 16: 507.
11. Silverstein, M.R. 1974. *Spectrometric Identification of organic compounds* ( 3<sup>rd</sup> Edition ).
12. Allecock, H.R. 1972. *Phosphorous-Nitrogen compounds* (Academic Press New York ) Chap.3 p.56.
13. Thomas, L.C. and Chittenden, R. A. 1964. Characteristic infrared absorption frequencies of organo-

## Preparation of Some Diamidophosphoric acid derivatives

\*A.T.Mohammed

\*\*T.A.Alalwani

\*Chemistry Department-College of Science for Women-Baghdad University

\*\*Chemistry Department-College of Science- Babylon University

### Abstract

Phenyldichlorophosphate reacts with secondary amine  $R_2NH$  at  $25^{\circ}C$  by mole ratio 1:2 to produce the compound  $C_6H_5PO_2(NR_2)_2 \cdot 2HCl$  [I] at dry conditions. When ( $R = C_6H_5-$ ,  $C_4H_9-$ ) by using the chloroform as a solvent. Compound [I] reacts with hydroxides of sodium or potassium to produce the salts  $NaPO_2(NR_2)_2 \cdot 5H_2O$  and  $KPO_2(NR_2)_2 \cdot 11H_2O$  respectively. According to the elemental analysis, IR and U.V spectra and the physical properties of the compounds, an ionic structures were suggested for the sodium and potassium salts whereas the compound [I] showed a covalent bond through bridge of oxygen between the phenyl group and the phosphorous atom.