

تحضير ودراسة طيفية وأمتزاز معقد الكوبالت Co(II) لليكاند β -enaminone المشتق من السلفاميثوكسازول

أحمد ثابت نعمان

ساهرة صادق عبد الرزاق

فرح علي داود

قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) / جامعة بغداد

استلم البحث في: 21/تشرين الأول/2015، قبل البحث في: 22/تشرين الثاني/2015

الخلاصة

يهتم هذا البحث بتحضير وتشخيص ليكاند ثنائي السن :-

[4-(5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-enylamino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzene sulfonamide] [H₂L]

وذلك من صهر السلفاميثوكسازول مع الدايميون بدرجة °C (140) ولمدة نصف ساعة , حُضر معقد الكوبالت من تفاعل هذا الليكاند مع ايون الكوبالت الثنائي وبطريقة التصعيد الارجاعي باستعمال الايثانول وسطا للتفاعل . شُخص الليكاند والمعقد المحضر باستعمال الطرائق الطيفية التي اثبتت ان المعقد ذات شكل هندسي رباعي السطوح حول الايون المركزي . كما تم ايجاد نسبة اتحاد الفلز بالليكاند المحضر (M:L) باستعمال طريقتي النسبة المولية والتغيرات المستمرة وكانت النسبة (1:1) . دُرست الظروف المثلى لازالة معقد الكوبالت من خلال الامتزاز على سطح البنتونايت وكذلك دراسة المتغيرات المؤثرة في عملية الامتزاز وهي زمن الاتزان ودرجة الحرارة وقيم pH ووزن المادة المازة وحجم دقائق المادة المازة . وقد أظهرت النتائج ان الزمن اللازم للوصول الى اتزان التركيز هو (60) min . بينما النمط العام لايزوثيرمات الامتزاز هو من نوع (L₁) وفق تصنيف جيلز . وقد حسبت قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS , ΔH , ΔG) وفسرت النتائج في ضوءها .

الكلمات المفتاحية : السلفاميثوكسازول , الدايميون , معقد الكوبالت , الامتزاز , البنتونايت

المقدمة

يعد β -enaminone احدى المركبات المهمة في التخليق العضوي بصفته مادة اولية في تحضير المركبات ذات الفعالية الحيوية كمضادات الاختلاج مثل المثبطات (acetylcholine – stersane) ومضادات (oxytocin), يتم تحضيره عادة من تفاعل الامينات الالفاتية والاروماتية مع مركبات (β -dicarbonyl) وبوجود بعض العوامل المساعدة [1,2]. يستعمل الليكاند β -enaminone في تحضير الكثير من معقدات العناصر الانتقالية مثل الكوبالت والنحاس والنيكل والمنغنيز والكاميوم وغيرها التي يتم استعمالها ايضا في مجالات كثيرة, إذ تستعمل المركبات التي تحتوي على الكوبالت في العديد من الصناعات مثل التعدين والدهان والاصباغ والالكترونيات, ولكن سوء استعمال هذه المواد الصناعية ومخلفاتها في مياه الانهار يزيد من تركيز الكوبالت في المياه مما يؤدي الى تلوثها والاصابة ببعض الامراض مثل الشلل والاسهال وانخفاض ضغط الدم وغيرها [3]. تتوفر العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لمعالجة التلوث بالعناصر الفلزية ومن أهمها الكروموتوغرافيا, الترسيب الكيميائي, الترسيب الكيميائي الكهربائي, الاستخلاص, الترشيح والتبخير وبالرغم من أهمية هذه التقنيات الا انها محدودة الاستعمال بسبب كلفتها العالية. تعد تقنية الامتزاز احدى الطرائق المهمة الأخرى في المعالجة لأنها ذات كلفة قليلة بسبب توافر العديد من المصادر الطبيعية الممكن استعمالها كسطوح مازة مثل: (الأطيان, والكاربون الفعال, والزيولايت, والكتل العضوية, وغيرها) [4,5]. في هذه الدراسة تم استعمال طين البنتوناييت كسطح ماز لامتزاز معقد الكوبالت من محلول الكحول الايثيلي الذي تم استعماله كمادة مازة ايضا من قبل (Yaseen H. M.) إذ قامت بدراسة امتزاز ايون الكوبالت Co(II) من محاليله المائية باستعمال ثلاثة اطيان عراقية (البنتوناييت, الاتابلكايت, الكاؤولين) وقد بينت نتائج الدراسة ان ايزوثيرم الامتزاز لأيون الكوبالت الثنائي للسطوح الثلاثة يتبع معادلة لانكماير, وقد اظهر البنتوناييت قابلية اعلى في امتزاز ايون الكوبالت يليه الاتابلكايت ثم الكاؤولين ولم يتغير هذا الترتيب في الفعالية مع تغير ظروف عملية الامتزاز [6]. إن الهدف من هذا البحث هو تحضير ليكاند جديد ومعقده مع ايون الكوبالت الثنائي ومعرفة قدرة وكفاءة طين البنتوناييت في امتزاز معقد الكوبالت ودراسة امكانية تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز من اجل الاستفادة من النتائج المستحصلة منها في مجال معالجة تلوث المياه.

الجزء العملي

المواد المستعملة: أستعملت في هذه الدراسة المواد الكيميائية والمذيبات المجهزة من الشركات العالمية والتي تميزت بنقاوتها العالية تتراوح بين (98-99)%.

الأجهزة المستعملة:

تم تشخيص الليكاند والمعقد المحضر باستعمال عدة تقنيات طيفية, إذ قيست درجات الانصهار باستعمال جهاز نوع Shimadzu (Stuart automatic melting point|SMP40), وسجل طيف الأشعة تحت الحمراء باستعمال جهاز نوع Shimadzu (FT-IR) Spectrophotometer ((8300) ضمن المدى $4000-400\text{ cm}^{-1}$ وباستعمال اقراص بروميد البوتاسيوم (KBr), و تم قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -NMR باستعمال جهاز نوع (Ultra shield 300) (Burker, Switzerland) (MHZ) باستعمال مذيب DMSO-d_6 وسجلت الازاحة الكيميائية بوحدات (ppm(s), وقيست التوصيلية المولارية بجهاز (Philips pw-Digital). وسجل الطيف الالكتروني بجهاز Shimadzu UV- 160- (Spectrophotometer) ضمن المدى (200-1100)nm وقيس محتوى الكلور بجهاز (686-Titro Processor-) (665.Dosimat Metrohm / Swiss Emission) وسجل طيف الامتصاص الذري بجهاز نوع (F.A.A Spectrophotometer Shimadzu (A-A680) اما طيف الكتلة فقد قيس باستعمال الجهاز (Shimadzu GCMSQPA 1000 spectrometer), فضلا عن استعمال بعض الاجهزة الاخرى كجهاز الطرد المركزي والحمام المائي وجهاز قياس الدالة الحامضية والفرن الكهربائي.

تحضير الليكاند والمعقد

حضر الليكاند بصهر (0.4g, 1mmole) من مادة السلفاميثوكسازول مع (0.22g, 0.58mmole) من الدايميديون بدرجة 140°C ولمدة نصف ساعة, تم الحصول على راسب برتقالي اللون بوزن (0.488g) وبنسبة (82.3%) ذات درجة انصهار 90°C . التركيب الكيميائي لليكاند موضح في الشكل (1) والخواص الفيزيائية له مدونة في الجدول (1). كما تم تحضير المعقد من مزج (0.06g, 0.26mmole) من كلوريد الكوبالت المائي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) مع (0.1g, 0.26mmole) من الليكاند $[\text{H}_2\text{L}]$ وبطريقة التصعيد الارجاعي بوجود الايثانول وسطا للتفاعل ولمدة (3) ساعات, تكون راسب ذا لون اخضر غامق واعيدت بلورته باستعمال (3)ml من الايثانول البارد, اذ تم الحصول على راسب بوزن

g (0.12) وبنسبة % (80) وذات درجة انصهار 84°C ، التركيب الكيميائي للمعقد المحضر موضح في الشكل (2) والخواص الفيزيائية له مدونة في الجدول (2).

تحضير المحلول القياسي ومنحني المعايرة

تم تحضير محلول قياسي (stock solution) من معقد الكوبالت المراد دراسة امتزازه على سطح البنثونايث بتركيز 100 mg/L ، وتم الحصول على منحني المعايرة عند الطول الموجي 455 nm بحسب المعادلة الآتية: $y = 0.0242x + 0.0761$, $R^2 = 0.9938$ ، ومن منحني المعايرة تم الحصول على افضل تركيز للمعقد وهو 70 mg/L .

تحديد الزمن اللازم لحدوث الأتزان

تم تحديد زمن الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتازة وذلك بتثبيت جميع الظروف وهي تركيز المادة الممتازة، وزن السطح الماز، حجم المحلول ودرجة الحرارة مع بقاء عامل الزمن هو المتغير في التجربة، إذ اخذ 10 ml من محاليل معقد الكوبالت بتركيز 70 mg/L واضيف الى وزن معين من المادة المازة 0.1 g بدرجة حرارة المختبر وبعدها وضعت المحاليل في حمام مائي هزاز وباخذ عينات في مدد زمنية مختلفة تتراوح بين $15-120\text{ min}$ وقياس الامتصاصية لها بعد اجراء عمليتي الفصل والترشيح ومن خلال متابعة تغير الامتصاصية مع الزمن حدد زمن الاتزان للمعقد.

تعيين أيزوثيرمات الامتزاز

للحصول على ايزوثيرم الامتزاز لمعقد الكوبالت حضرت محاليل مختلفة التركيز ضمن المدى $10-70\text{ mg/L}$ واضيف 10 ml من محاليل هذه التراكيز الى القناني الحجمية الحاوية على 0.2 g من البنثونايث وبزمن اتزان هو 60 min وبدرجة حرارة المختبر، استعمل مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لقياس امتصاصية المحاليل اعلاه عند الطول الموجي 455 nm ومنه عُينت قيم التركيز عند الاتزان لكل محلول بالرجوع الى منحني المعايرة. وبعدها وجدت السعة الوزنية للامتزاز بحسب العلاقة: $(Q_e = (C^{\circ} - C_e) \cdot V_{\text{sol}} / m)$ ، إذ أن Q_e تمثل كمية المادة الممتازة (mg/g) ، C_e تمثل التركيز عند الأتزان للمادة الممتازة (mg/L) يمثل الحجم الكلي لمحلول المادة الممتازة (L) ، m يمثل وزن المادة المازة (g) ، C° يمثل التركيز الأبتدائي للمادة الممتازة (mg/L) .

العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز معقد الكوبالت عند اربع درجات حرارية تتراوح بين $10-50^{\circ}\text{C}$ وسجل تأثير درجة الحرارة من خلال تعيين ايزوثيرمات الامتزاز وكما موضح في الفقرة اعلاه. ومن خلال دراسة تأثير الدالة الحامضية اخذ تركيز 70 mg/L من معقد الكوبالت بدرجة حرارة المختبر ونظمت الدالة الحامضية له ضمن المدى $1.8-10$ وذلك باستعمال محاليل مخففة من حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 N لمعادلة الدالة الحامضية ضمن المديات المذكورة وقيست الدالة الحامضية باستعمال جهاز (pH-meter). جرت دراسة تأثير وزن المادة المازة في عملية الامتزاز وذلك باخذ 10 ml من محلول المعقد ذي التركيز 70 mg/L واضيف الى اوزان مختلفة من الطين ودرس الامتزاز في درجة حرارة المختبر. وعند دراسة تأثير حجم دقائق المادة المازة (المساحة السطحية) في سعة الامتزاز استعملت ثلاثة حجوم دقائقية مختلفة وهي $75, 150, 250\text{ }\mu\text{m}$ واجريت هذه التجارب باستعمال تركيز ثابت من محلول المعقد 70 mg/L والوزن نفسه من المادة المازة 0.2 g وتم الامتزاز في درجة حرارة المختبر.

النتائج والمناقشة

طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر $[\text{H}_2\text{L}]$ حزم امتصاص عند $1612, 1571, 3205\text{ cm}^{-1}$ تعود الى المجاميع $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{NH})$ ، وعلى التوالي $7-9$ ، وظهر حزم اخرى عند $1363, 1137\text{ cm}^{-1}$ تعود الى الترددات الامتصاصية المتناظرة وغير المتناظرة لمجموعة $\nu(\text{S}=\text{O})$ [10]. كما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر حزمة امتصاص عند 1631 cm^{-1} تعود الى الاصرة $\nu(\text{C}=\text{N})$ للحلقة الداخلية أزيحت نحو تردد أعلى مما كانت عليه في طيف الليكاند الحر وهذا دليل على تناسق الايون الفلزي (الكوبالت) مع الليكاند عن طريق ذرة النتروجين لمجموعة $\nu(\text{C}=\text{N})$ ، ومما يعزز هذا الارتباط هو ظهور حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند 551 cm^{-1} تعود الى مجموعة $\nu(\text{C}-\text{O})$ [11,12] N. كما أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد انزياح حزم امتصاص مجموعة $\nu(\text{S}=\text{O})$ فظهرت عند المواقع

cm^{-1} (1325,1157) عما كانت عليه في طيف الليكاند الحر مما يدل على حصول التناسق بين الاوكسجين لمجموعة $\nu(S=O)$ و ايون الكوبالت الثنائي ومما يعزز هذا الارتباط هو ظهور حزم امتصاص ضعيفة الشدة عند cm^{-1} (460) تعود الى مجموعة $\nu(Co-O)$ [13,14]. تم تدوين مواقع الحزم المميزة لليكاند والمعدن المحضر في الجدول (3). درس طيف $^{13}C, ^1H-NMR$ لليكاند $[H_2L]$ في مذيب $DMSO-d_6$, وأظهر الطيف إشارات مفردة تعود الى البروتونات وذرات والكربون والنتائج مبينة في الجدول (4,5).

طيف الكتلة

تم قياس طيف الكتلة لليكاند المحضر $[H_2L]$ كما موضح في الشكل (3) إذ يظهر امتصاص واضح للايون الجزيئي $(M^+=375.4)$ بشدة نسبية % 50 والذي يتوافق مع الصيغة الكيميائية المقترحة لليكاند $(C_{18}H_{21}N_3O_4S)$.

الطيف الالكتروني والتوصيلية المولارية

أظهر الطيف الالكتروني لليكاند $[H_2L]$ حزم امتصاص الاولى عند nm (268) cm^{-1} (37313) بامتصاصية مولارية $M^{-1}.cm^{-1}$ ($\epsilon_{max}=973$) والثانية عند nm (330) cm^{-1} (30303) و M^{-1} ($\epsilon_{max}=1920$) cm^{-1} . تعود هذه الامتصاصات الى الانتقالات الالكترونية $(\pi \rightarrow \pi^*)$ و $(n \rightarrow \pi^*)$ على التوالي [15] كما هو موضح في الشكل (4). عند ملاحظة الطيف الالكتروني لمعدن الكوبالت شكل (5) شُخصت ست قمم، ظهرت القمة الأولى عند nm (37174) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=915$)، القمة الثانية عند nm (361) cm^{-1} (27700) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=1921$) والقمة الثالثة عند nm (390) cm^{-1} (25641) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=1604$) يعود أصل هذه القمم إلى المجال الليكاندي مع ملاحظة حصول إزاحة قليلة وتغير في شكل كل من القمم وهذا يؤيد حصول التناسق بين الليكاند والايون الفلزي. القمة الرابعة ظهرت عند nm (455) cm^{-1} (21978) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=1240$) يعود اصل هذه القمة إلى طيف نقل الشحنة (C.T). القمة الخامسة سجلت عند nm (614) cm^{-1} (16286) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=368$) والقمة السادسة ظهرت عند nm (679) cm^{-1} (14727) cm^{-1} ($\epsilon_{max}=601$) يعود أصل هاتين القمتين إلى الانتقالات الالكترونية (d-d) نوع (F) $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (F) و $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ [16]. سجلت التوصيلية المولارية للمعدن المحضر لايون $Co(II)$ عند Λ_m $cm^2 molar^{-1}$ (75) باستعمال مذيب ثنائي مثيل أوكسيد الكبريت (DMSO) ودرجة حرارة المختبر (جدول-2) ومن هذه القيمة وجد ان المعدن الكتروليتي بنسبة (1:2) وتم اقتراح الشكل الهندسي (رباعي السطوح) حول الايون المركزي [17]. كما هو موضح في الشكل (2).

كشف الكلور وايجاد النسبة المولية

أستعمل محلول نترات الفضة بتركيز $0.1N$ للكشف عن ايونات الكلور الموجودة في المركب التناسقي لوحظ ظهور راسب ابيض اللون دلالة على وجود الكلور خارج كرة التناسق [18]. تمت دراسة الايون المعدن طيفيا بتطبيق طريقي النسبة المولية والتغيرات المستمرة للوصول الى الصيغة الأكثر احتمالاً لمعدن الكوبالت مع الليكاند المحضر $[H_2L]$, وحساب نسبة اتحاد الفلز بالليكاند المحضر عند الطول الموجي الاعظم ($\lambda_{max}=455nm$) للمعدن المذكور إذ كانت النسبة (1:1) [19] كما هو موضح في الشكل (6).

زمن اتران التركيز لأنظمة الامتزاز

دُرس الزمن اللازم للوصول الى حالة اتران التركيز في عملية امتزاز معدن الكوبالت على سطح البنتونايت في مدد زمنية مختلفة يتراوح مداها (15-120)min عند درجة حرارة $25^\circ C$ وتركيز ثابت للمعدن (70)mg/L وباستعمال حجم دقائق المادة المازة (75 μm). واطهرت النتائج ان الزمن اللازم للوصول الى اتران التركيز هو (60)min.

ايزوثيرمات الامتزاز

اجريت دراسة لامتزاز معدن الكوبالت على سطح البنتونايت في درجات حرارية مختلفة ووزن معين من المادة المازة. حسبت السعة الوزنية للمادة الممتزة (Qe) المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان (Ce) كما مبين في الجدول (6). كما تم رسم علاقة السعة الوزنية للمادة الممتزة مع التركيز عند الاتزان إذ أعطي الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز كما هو موضح في الشكل (7). ومن الرسم يتضح ان النمط العام لايزوثيرمات الامتزاز هو من نوع (L_1) بصورة عامة وفي مختلف درجات الحرارة وفق تصنيف (Giles). وهذا يعني ان المادة الممتزة تتوزع بصورة افقية على السطح الماز لتشكل طبقة

امتزاز مفردة من نوع لانكماير [20,21]. طبقت البيانات التجريبية على معادلتى فريندلش ولانكماير للامتزاز دلت النتائج الى انطباق معادلة لانكماير لوجود علاقة خطية بين قيم (C_e/Q_e) مقابل قيم (C_e) كما مبين في الشكل (8) .

العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة لامتزاز المعقد في سطح البنوننايت عند درجات حرارية مختلفة ضمن المدى $(10 - C^\circ)$ وبتراكيز متدرجة ومن خلالها تم حساب قيم الدوال الترموديناميكية $(\Delta S, \Delta H, \Delta G)$ لأهمية هذه الدوال في فهم عملية الامتزاز. نلاحظ ان قيمة المحتوى الحراري (ΔH) على سطح البنوننايت قيمة موجبة مما يدل على ان عملية الامتزاز ماصة للحرارة اي يزداد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة [22]. اما القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة (ΔG) تدل على ان الامتزاز تلقائي (spontaneous) والقيمة الموجبة للاننتروبي (ΔS) التي تكون مترافقة مع كمية المادة الممتازة على السطح تعني انه كلما زاد تركيز الجزيئات على السطح ازدادت احتماليات الترتيب لها ومن ثم فان عشوائية الجزيئات الموجودة على السطح سوف تزداد [23]. كما درس امتزاز معقد الكوبالت على سطح البنوننايت في دوال حامضية مختلفة إذ لوحظ ان كمية المادة الممتازة تكون واطنة في الوسط الحامضي ثم تزداد في الوسط القاعدي وهذا قد يعود الى ان المعقد يكون غير مستقر في الوسط الحامضي القوي اي ان المعقد يميل الى التجزء ولذلك تقل كمية امتزازه في الوسط القاعدي تزداد استقرارية المعقد ولذلك تزداد كمية امتزازه (اي حدوث تشبع للسطح) [24] كما موضح في الشكل (9). ومن خلال دراسة تأثير وزن المادة المازة في عملية الامتزاز لوحظ ان زيادة كمية السطح الماز تعمل على توفير مواقع اكثر للامتزاز كما في الشكل (10) [25]. واخيرا تم دراسة تأثير حجم دقائق المادة المازة (المساحة السطحية) في عملية الامتزاز إذ بينت النتائج نقصان كمية الامتزاز بزيادة حجم دقائق المادة المازة الذي يعود الى انه تزداد المساحة السطحية للسطح الماز بنقصان الحجم الحبيبي لدقائقه اي زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح مما يؤدي الى زيادة السعة الوزنية للامتزاز وكما موضح في الشكل (11) [26].

المصادر

1. Wiley, J. and Sons, "The Chemistry of Enamines ".(1994), part1.New York.
2. Shekhar, A. And Pathak, D.D. (2011), Zeolite (ZSM-5) as a Highly Efficient and Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of β -Enaminones and β -Enamino Esters, E-Journal of Chemistry, 8(4), p1632.
3. Gupta, N. Kushwaha, A. K. and Chattopadhyaya, M.C. (2011),"Adsorption of cobalt(II) from aqueous solution onto hydroxyapatite / zeolite composite" , Adv. Mat. Lett , 2(4), 309-312.
4. Al-khalisy, R. S. ; Al-Haidary, A. A. and Al-Dujaili, A.H. (2010), "Aqueous Phase Adsorption of Cephalexin on to Bentonite and Activated Carbon, Separation" , Science and Technology, 45 (9),1286-1294
5. Kalmykova, Y.; Strömvall, A. and Steenari, B. (2008), " Adsorption of Cd, Cu, Ni, pb and Zn on Sphagnum peat from Solutions with low metal concentrations" Journal of Hazardous Materials,152,885-891.
6. Yaseen, H.M. (2007), "Adsorption of Cobalt (II) Ion from Its Aqueous Solutions on Selected Iraqi Clay Surfaces" M.Sc.Thesis, University of Baghdad College of Education Ibn, Al-Haitham.

7. Numan , A.T. ; AL-Taweel, H.H.; Atiyah,E.M.,(2015),"Synthesis and Characterization of some biologically active transition metal complexes for a ligand derived from dimedone with mixed ligands" , J.The College of basic education, 21(88), 1-12.
8. Ivanov, I.and Nikolova, S.(2008),"Synthesis of ew β -enaminones of Isoquinolines with 5,5-dimethylcyclohexanedione",Molbank, M 565.
9. Sharma, S. ; Sharma, N. B.; Jain and Malik, S. (2014) ,"Complexation of Ni and VO metals with bidentate schiff base derived from Sulfamethoxazole drug" ,Pelagia Research Library Der Chemica Sinica, 5(5):61-66
10. El-Nawawy, M.A.; Farag, R.S. and Sabbah, I.A. (2011), "synthesis, spectroscopic, thermal studies and biological activity of a new sulfamethoxazole schiff base and its copper complexes", International Gournal Pharmaceutical Sciences , 2(12),3143-3148.
11. Jain ,B.;Malik, S.; Sharma, N. and Sharma, DR.S. (2013), "Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of Co(II) and Fe(II) Complexes with Sulfamethoxazole Schiff Base",Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research,3,152-158 .
12. kindeel, A.S.; Dawood, I.J. and Aziz, M.R. (2013), J. Baghdad for Sci., 10(2), 396.
13. Telia, A.C. and Obaleye , (2010); **J.A J. Chem.**, 2(1),11-26.
14. Halli, M.B.; Patil, V.B.; Sumathi R.B. and Mallikarjun, K. (2012),"Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligand metal (II) complexes derived from benzofuran-2-carbohydrazide schiff base and malonyldihydrazide", Dev Pharma Chemica,4(6), 2360-2367.
15. Anuradha,K. and Rajarel,R.,(2011),Internatiol Journal of Pharmacy & Technology, 2,2217.
16. Pathak, P.;Jolly, S.V. and Shama, P.K. 2000, Orient. J. Chem,16, 493.
17. Lever, A.B.P. (1984) "Inorganic Electronic Spectroscopy" 2nd Ed., New York,.
18. Geary, J. W., Coord, J, (1971) Chem. Rev. 7, 81-122.
19. الحيدري, عبد المحسن عبد الحميد,(1992), "التحليل الكيميائي الالي" , جامعة بغداد , 174-175.
20. Osick, J. and Copper, L.I. (1982), "Adsorption", John Wiley and Sons, Inc., New York, p: 126.
21. Giles, C. H. and Smith, D. (1974), "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm", **J. Colloid and Interface Science** 47 (3), 755-765.
22. Aljlil ,S.A.; Alsewailem F. D. , (2014), "Adsorption of Cu & Ni on Bentonite Clay from Waste Water" , Athens Journal of Natural & Formal Sciences , 1(1), 21-30.

23. Kapoor, K.L.(1994),"A Text Book of Physical Chemistry",Macmillan India Limited, India,: 449-481
24. melichová, Z.; hromada , l.; lupčáková , a.(2014), "Removal of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Slovak Bentonites" , Rev. Roum. Chim., 59(3-4), 165-171 .
25. Entezari, M. H. and Bastami, T.R. (2006) "Sono-Sorption as a New Method for the Removal of Lead ion from Aqueous Solution", Journal of Hazardous Materials, Mashhad, Iran, 959-964.
26. Gao,Y.; Wahi, R.; Kan,T.A.; Falkner, C.J.; Colvin, L.V. and Tomson, M. B. (2004), "Adsorption of Cadmium on Anatase Nano Particles- Effect of Crystal size and pH", Texas, America, 9585-9593.

جدول (1): بعض الخواص الفيزيائية للبيكاند [H₂L]

Compound	Empirical formula	M.wt	Yield %	M.P °C	Color
[H ₂ L]	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₄ S	375.4	82.3	90	Orange

M.P= melting point

جدول (2): بعض الخواص الفيزيائية وقياس محتوى الكلور والتوصيلية المولارية لمعقد الكوبالت

Empirical Formula	Color	M.P °C	M Found (Calc)%	Cl % Found (Calc)%	Yield %	Λ _m S.cm ² molar ⁻¹
[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]Cl ₂	Dark green	84	9.43 (10.05)	11.23 (12.11)	80	75

M.P= melting point Calc=calculated

جدول (3): قيم طيف الاشعة تحت الحمراء للبيكاند [H₂L] ومعقد الكوبالت Co(II) بوحدة cm⁻¹

Compound	ν(OH ₂) Water	ν(S-NH)	ν(C-NH)	ν(C=N)	ν(C=O)	ν _{as} (S=O) ν _s (S=O)	ν(Co-N)	ν(Co-O)
[H ₂ L]	-	3302	3205	1612	1571	1363 1137	-	-
[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]Cl ₂	3354	3305	3207	1631	1571	1325 1157	551	493 460 432

جدول (4): قيم طيف $^1\text{H-NMR}$ للبيكاند $[\text{H}_2\text{L}]$ في مذيب DMSO-d^6

Compound	Functional groups	δ (ppm)
[H ₂ L]	C ₁₃ -NH [enamine group]	(11.1) (1H, s)
	S-NH group	(9.12) (1H, s)
	Ar-H (C ₈ ,C ₁₂)	(7.7) (2H, m)
	Ar-H (C ₉ ,C ₁₁)	(6.5) (2H, m)
	C ₄ for CH group	(6.1) (1H, s)
	C ₁₄ for CH group	(5.1) (1H, s)
	C ₁₈ for CH ₂ group	(3.3) (2H, m)
	DMSO solvent	(2.4)
	C ₁₆ for CH ₂ group	(2.3) (2H, m)
	C ₆ for CH ₃ group	(2.2) (3H, m)
C ₁₉ ,C ₂₀ for CH ₃ groups	(0.9) (6H, m)	

s =single, m=multiple

جدول (5): قيم طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للبيكاند $[\text{H}_2\text{L}]$ في مذيب DMSO-d^6

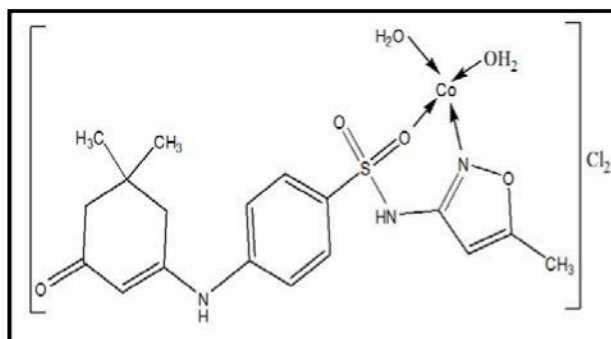
Compound	Functional groups	δ (ppm)
[H ₂ L]	C=O _{di} for aliphatic ring	200
	C ₅ for C-O group	159.7
	C ₃ for C=N group	154.8
	C ₁₀ for aromatic ring	145.7
	C ₁₃ for C-NH group	134.6
	C ₈ ,C ₁₂ for aromatic ring	130.4
	C ₇ for aromatic ring	129.9
	C ₁₁ ,C ₉ for aromatic ring	122.7
	C ₁₄ for CH group	114.1
	C ₄ for CH group	96.9
	C ₁₆ for CH ₂ group	51.6
	C ₁₈ for CH ₂ group	43.6
	DMSO solvent	40.8
	C ₁₇ for CH ₂ group	33.7
	C ₁₉ , C ₂₀ for CH ₃ groups	29.3
C ₆ for CH ₃ group	13.6	

جدول (6): القيم الخاصة بامتزاز معقد الكوبالت على سطح البنتونايت بدرجات حرارية مختلفة عند تطبيق معادلة لانكماير

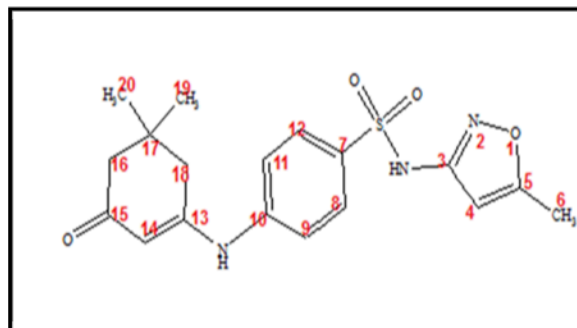
C _o (mg/L)	10°C			25°C			37.5°C			50°C		
	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e /Q _e (g/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e /Q _e (g/L)
10	3.4091	0.3295	10.34628	0.0785	0.4961	0.158234	0.6983	0.4651	1.501398	1.0289	0.4486	2.29358
20	7.8306	0.6084	12.87081	2.0289	0.8985	2.258097	5.1198	0.7449	6.873137	5.946	0.7027	8.461648
30	12.8233	0.8588	14.93165	6.0455	1.1977	5.047591	8.7562	1.0622	8.243457	10.1512	0.9819	10.33832
40	18.1198	1.094	16.56289	10.7231	1.4638	7.325523	13.095	1.3453	9.733888	15.698	1.2151	12.9191
50	24.2851	1.2857	18.88862	15.227	1.7386	8.758196	18.6901	1.5654	11.9395	21.7314	1.4134	15.37527
60	30.426	1.4787	20.57618	21.0051	1.9497	10.7735	24.5578	1.7721	13.85802	27.4388	1.6281	16.85326
70	36.485	1.6758	21.77169	27.2934	2.1353	12.782	30.2025	1.9899	15.1779	35.037	1.7482	20.04176

جدول (7) القيم الترموديناميكية لامتزاز معقد الكوبالت Co(II) على سطح البنتونايت

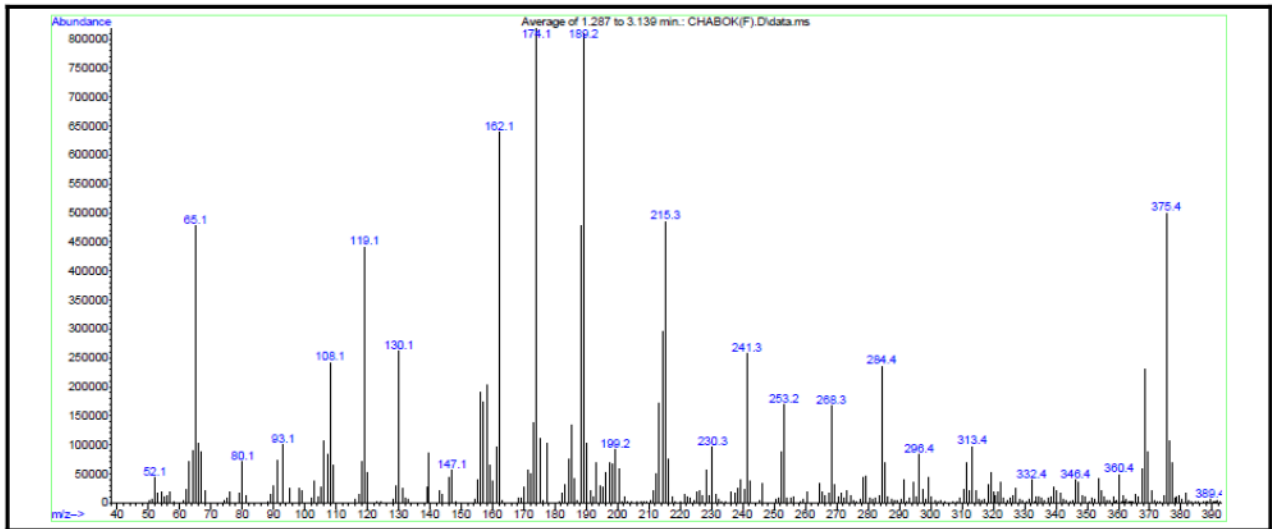
[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]Cl ₂		
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
-8.7227	+ 2.3559	39.1471
-10.2541		42.3154
-10.3499		40.9204
-10.3335		39.2860



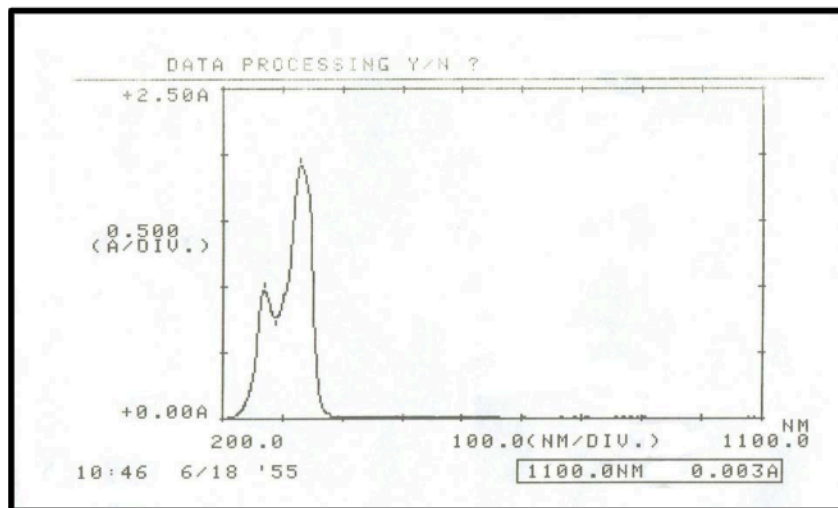
شكل (2): التركيب الكيميائي لمعقد الكوبالت المحضر
[Co(H₂L)(H₂O)₂]Cl₂



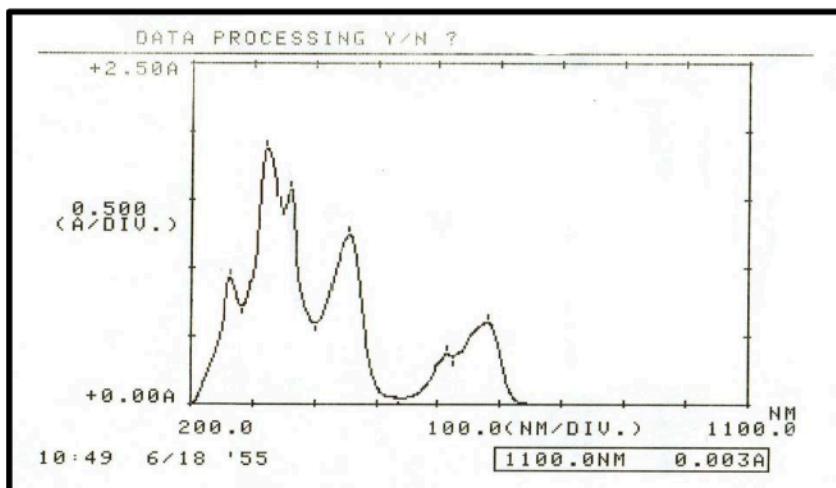
شكل (1): التركيب الكيميائي للليكاند المحضر [H₂L]



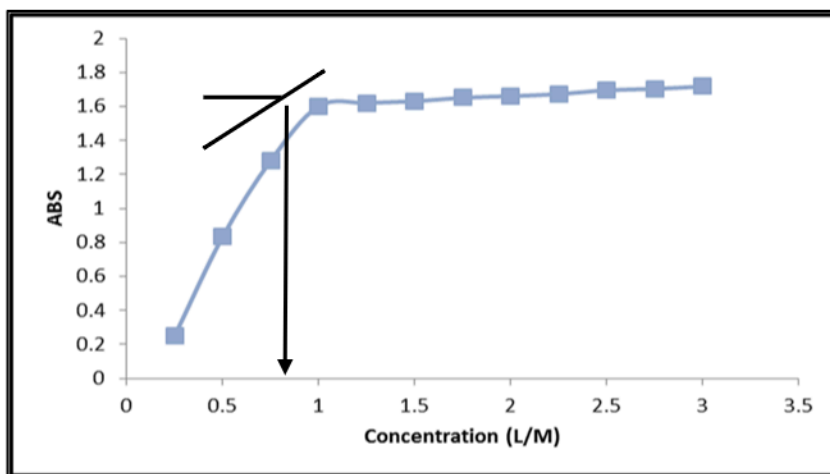
شكل (3): طيف الكتلة لليكاند [H₂L]



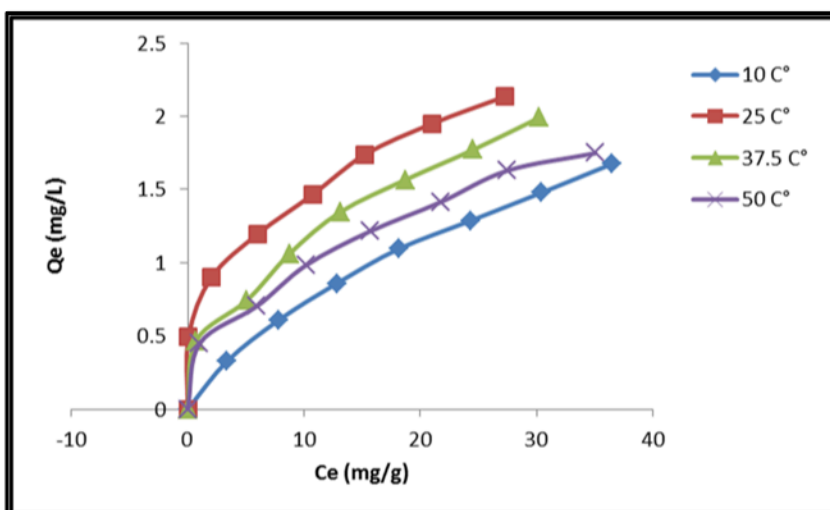
شكل (4): الطيف الالكتروني لليكاند [H₂L]



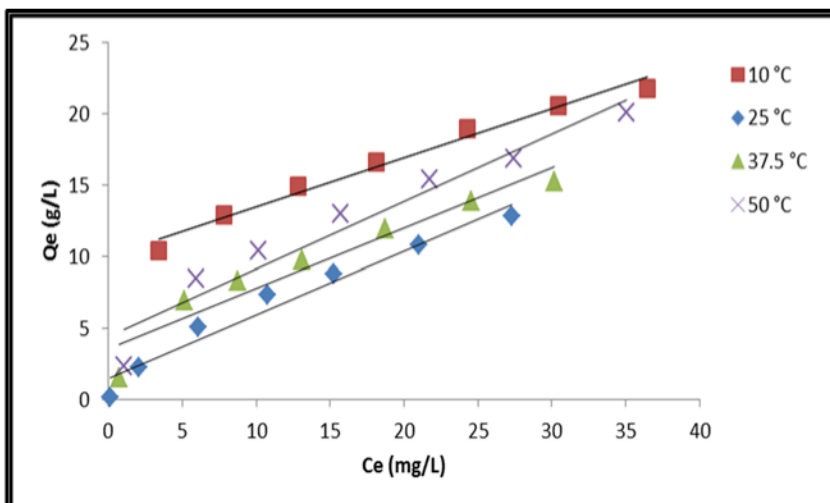
شكل (5): الطيف الالكتروني لمعقد الكوبالت Co(II) المحضر



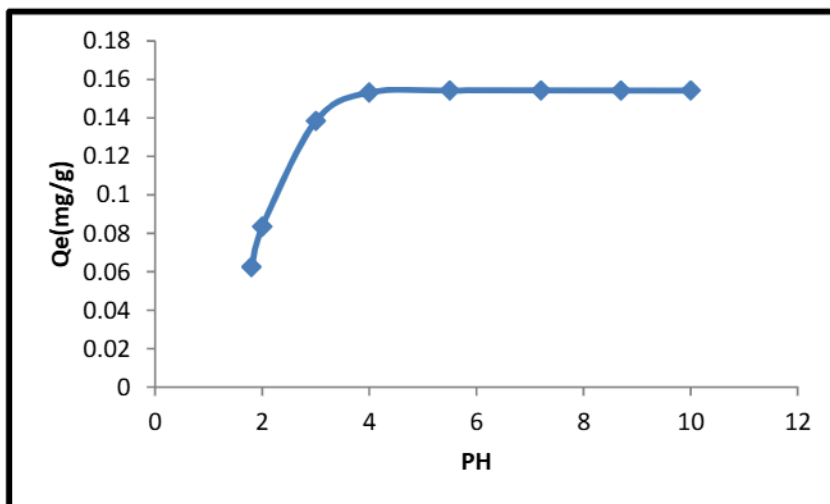
شكل (6): منحنى النسبة المولية لمعقد الكوبالت Co(II) مع الليكاند المحضر



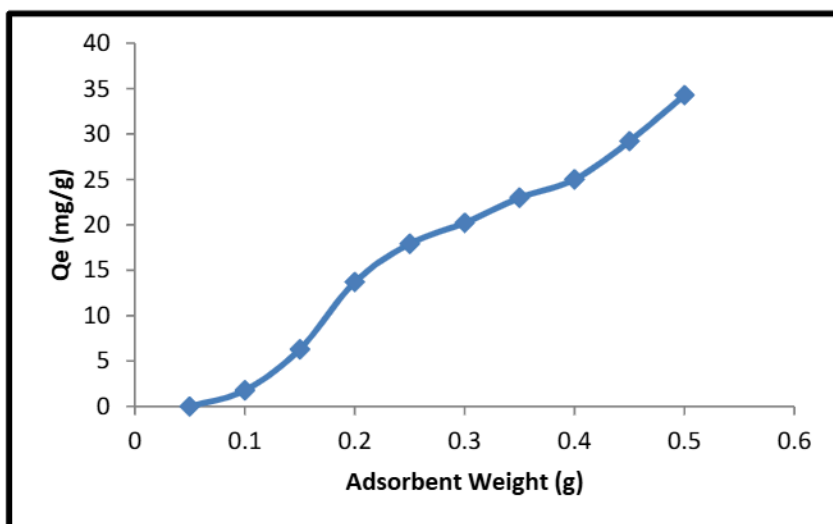
شكل (7): ايزوثيرمات الامتزاز لمعقد الكوبالت Co(II) على سطح البنتونايت عند درجات حرارية مختلفة



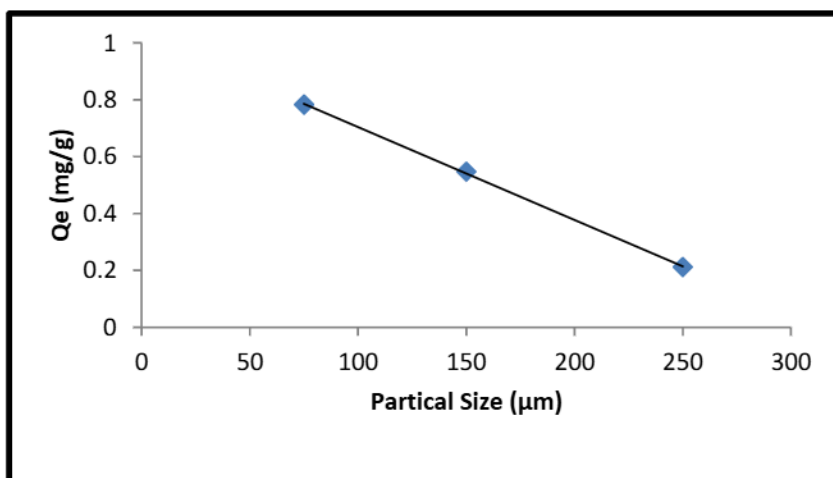
شكل (8): الصورة الخطية لايزوتيرم لانكماير لامتزاز معقد الكوبالت Co(II) على سطح البنتونايت عند درجات حرارية مختلفة



شكل (9): تأثير الدالة الحامضية في سعة امتزاز معقد الكوبالت Co(II) على سطح البنتونايت عند درجة حرارة 25°C



شكل (10): تأثير وزن المادة المازة في ساعة امتزاز معقد الكوبالت Co(II) على سطح البننتونايت عند درجة حرارة 25°C



شكل (11): تأثير حجم دقائق المادة المازة في ساعة امتزاز معقد الكوبالت Co(II) على سطح البننتونايت عند درجة حرارة 25°C

Synthesis, Spectroscopic and Adsorption Studies of Cobalt (II) Complex for a ligand β -enaminone Derived from Sulfamethoxazole

Ahmed T. Numan
Sahira S. Abd-Ulrazzaq
Farah A. Dawood

Dept. of Chemistry/ College of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham)/
University of Baghdad

Received in: 21/October/2015, Accepted in: 22/November/2015

Abstract

This paper concerns is the preparation and characterization of a bidentate ligand [4-(5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-enylamino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl) benzene sulfonamide]. The ligand was prepared from fusing of sulfamethoxazole and dimedone at (140) °C for half hour. The complex was prepared by refluxing the ligand with a bivalent cobalt ion using ethanol as a solvent. The prepared ligand and complex were identified using Spectroscopic methods. The proposed tetrahedral geometry around the metal ions studied were concluded from these measurements. Both molar ratio and continuous variation method were studied to determine metal to ligand ratio (M:L). The M to L ratio was found to be (1:1). The adsorption of cobalt complex was carried out using bentonite as adsorbent. The optimization of the adsorption conditions were studied as a function of contact time , temperature , pH , adsorbent weight and particle size. The results revealed that the time needed to reach concentration equilibrium was 60 min for cobalt complex. While the trend of the adsorption isotherm was L_1 type according to Giles classification . Thermodynamic functions (ΔH , ΔG , and ΔS) were calculated.

Keywords: sulfamethoxazole , dimedone , cobalt complex , adsorption , bentonite