

缬氨酸锑和缬氨酸铋配合物的制备与结构分析

杨宇翔, 邰伟伟, 纪国媛, 陈娅如

(华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 采用室温固相合成法合成了缬氨酸与三氯化锑、三氯化铋的两种生物配合物, 其组成为 $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. 缬氨酸锑配合物的晶体结构属于三斜晶系, 晶胞参数为 $a = 0.959\ 9\ \text{nm}$, $b = 1.506\ 8\ \text{nm}$, $c = 1.985\ 1\ \text{nm}$, $\alpha = 92.27^\circ$, $\beta = 95.05^\circ$, $\gamma = 104.27^\circ$; 缬氨酸铋配合物的晶体结构属于单斜晶系, 晶胞参数为 $a = 1.601\ 2\ \text{nm}$, $b = 1.894\ 1\ \text{nm}$, $c = 1.839\ \text{nm}$, $\beta = 99.73^\circ$. 远红外、红外光谱表明这两种新的配合物中锑、铋与缬氨酸的成键情况; 并用差热-热重法对这两种配合物做了热分析, 进一步验证了配合物的组成.

关键词: 缬氨酸; 配合物; 锑; 铋; 三氯化物; 固相反应; 合成

中图分类号: TB 741

文献标识码: A

Preparation and Structure Analysis of Antimony Trichloride and Bismuth Trichloride Complexes with Valine

YANG Yuxiang, HUAN Weiwei, JI Guoyuan, CHEN Yaru

(Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Two compounds of antimony trichloride and bismuth trichloride with valine are synthesized by solid phase synthesis at room temperature. Their compositions, determined by element analysis, are $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure of antimony complex with valine belongs to triclinic system and its lattice parameters are: $a = 0.959\ 9\ \text{nm}$, $b = 1.506\ 8\ \text{nm}$, $c = 1.985\ 1\ \text{nm}$, $\alpha = 92.27^\circ$, $\beta = 95.05^\circ$, $\gamma = 104.27^\circ$. The crystal structure of bismuth complex with valine belongs to monoclinic system and its lattice parameters are: $a = 1.601\ 2\ \text{nm}$, $b = 1.894\ 1\ \text{nm}$, $c = 1.839\ \text{nm}$, $\beta = 99.73^\circ$. The far-infrared spectra and the infrared spectra show that the amino group and carboxyl of valine may be coordinated to antimony

and bismuth, respectively, in two compounds. The TG-DSC results also reveal that the complexes are formed.

Key words: valine; complexes; antimony; bismuth; trichloride; solid phase reaction; synthesis

有关锑和铋的化合物具有抗癌、杀菌等生物功能的报道很多^[1-2]. 但是由于三价的锑和铋在水溶液中极易发生水解^[3], 所以在水溶液中合成它们的化合物就非常困难, 相应的其配合物种类就很少. 近年来, 用固相合成法合成了很多过渡金属离子配合物^[4], 但用固相法合成有关锑和铋配合物的研究比较少. 本文用固相法合成了缬氨酸与锑、铋的两种配合物, 并通过元素分析、X 射线粉末衍射、粒径分析、远红外、红外和差热-热重对配合物进行了表征, 对 XRD 的衍射数据进行了指标化计算.

1 实验部分

1.1 剂与仪器

试剂缬氨酸、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、无水甲醇、三氯化锑和三氯化铋均为 A. R. 级, 由上海国药集团生产.

化合物中的碳、氢、氮元素含量用德国 elementar vario EL III 元素分析仪测得. X 射线粉末衍射(XRD)于室温下用 Rigaku D/max-2550 VB/PC 转靶型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, $2^\circ(2\theta)\ \text{min}^{-1}$)测定. 粒径分布采用 Mastersizer2000 型激光粒度仪测定. 远红外和红外图谱由 Nicolet 5D-FT 红外光谱仪进行测定. 配合物的热分解分析采用 NETZSCH—STA-449C 型差热热重分析仪测得.

1.2 配合物的合成

1.2.1 缬氨酸铋盐的合成

收稿日期: 2009-09-07

基金项目: 温州市科技计划项目(G20100173); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室项目(2011-30)

第一作者: 杨宇翔(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为纳米材料、配位化学. E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

称取 8.786 3 g(75 mmol)缬氨酸依次加入 40 mL 去离子水及 3.147 g(75 mmol) LiOH · H₂O 搅拌,溶液变澄清后继续搅拌 4 h,然后加热浓缩过滤,真空干燥,得到缬氨酸锂盐.

1.2.2 缬氨酸锑配合物的合成

称取 1.107 5 g(9 mmol)缬氨酸锂和 0.684 0 g(3 mmol)三氯化锑于玛瑙研钵中,研磨 8 h 后,将混合物在真空干燥箱中 80℃ 保持 4 h,产物用无水甲醇反复洗涤,直至洗涤液中不再含氯离子为止.恒温真空干燥,即得到所合成的生物配合物.

1.2.3 缬氨酸铋配合物的合成

称取 1.108 9 g(9 mmol)缬氨酸锂和 0.939 5 g(3 mmol)三氯化铋于玛瑙研钵中,研磨 8 h 后,将混合物在真空干燥箱中 80℃ 保持 4 h,产物用无水甲醇反复洗涤,直至涤液中不再含氯离子为止.恒温真空干燥,即得到所合成的生物配合物.

1.2.4 配合物中锑、铋的分析^[5-6]

配合物中锑含量的测定采用碘量法^[5-6],根据碘标准溶液的消耗量计算样品中锑的含量. V_{12} 表示标准溶液的消耗体积, C_{12} 表示溶液的浓度.

$$\text{锑离子的百分含量} = \frac{121.75 V_{12} \times C_{12}}{M_{\text{索取样品质量}}}$$

配合物中铋含量的测定采用锌返滴定法^[7].根据锌和 EDTA 的消耗量,可以计算样品中铋的含量.计算公式为

$$\text{铋离子的百分含量} = \frac{(25 \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}} \times C_{\text{Zn}}) \times 208.98}{M_{\text{索取样品质量}}}$$

式中: C_{EDTA} 为乙二胺四乙酸的浓度; C_{Zn} 为锌的浓度; V_{Zn} 为返滴定法中消耗锌的体积.

2 结果与讨论

2.1 配合物的元素分析

根据元素分析结果(见表 1)推测:化合物中元素含量的理论含量与实验值相接近,两种配合物的化学式分别为 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}]_3\text{Sb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{BiCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. 分子式中 H₂O 为吸附的水分子. 为了证明配合物中是否含有氯离子,将合成的两种配合物分别用浓硝酸溶解,并滴加硝酸银溶液,后者在溶液中迅速出现沉淀,表明配合物缬氨酸铋中含有氯离子,配合物缬氨酸锑中不含氯离子,进一步证明了上面的分子式.

表 1 配合物的元素分析数据(计算值)

Tab.1 The elemental analysis results of complexes(calculated results)

配合物	C/%	H/%	N/%	M/%(金属离子锑或铋)
Sb(C ₅ H ₁₀ O ₂ N) ₃ · 2H ₂ O	36.02 (35.02)	6.80 (6.56)	8.40 (7.99)	24.36 (24.74)
Bi(C ₅ H ₁₀ O ₂ N) ₂ Cl · 0.5H ₂ O	15.08 (14.56)	3.77 (3.35)	4.40 (3.89)	32.83 (32.93)

2.2 配合物的 XRD 衍射、粒径谱图分析

缬氨酸锂和缬氨酸锑、缬氨酸铋的 X 射线粉末衍射图谱见图 1. 配合物的 X 射线粉末衍射图的镜面间距和位置 d_{exp} 和相对强度 (I/I_0) 与反应物的标准卡片 JCPDS 1 - 248 (SbCl₃), JCPDS 43 - 756 (BiCl₃) 和 JCPDS 22 - 1939(缬氨酸)完全不一样,说明生成了新的化合物,不是简单的金属氯化物与缬氨酸配体的混合物. 缬氨酸配体和金属氯化物的衍射峰全部消失,表示生成了新的物相. 图 1 也表明中间产物缬氨酸锂的 X 射线衍射峰与 JCPDS 22 - 1939(缬氨酸)完全不同,这表明生成了新的物相.

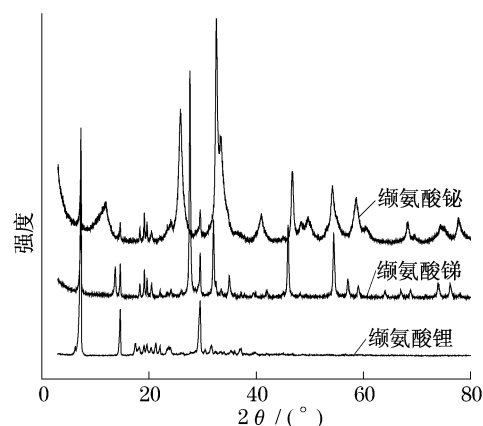


图 1 缬氨酸锂、缬氨酸锑和缬氨酸铋的 X 射线粉末衍射图谱

Fig.1 X-ray patterns of lithium valine, the complex antimony valine and bismuth valine

同时,通过计算机程序对缬氨酸锂、缬氨酸锑、缬氨酸铋的 X 射线粉末衍射图谱进行指标化计算. 从 X 射线粉末衍射的数据指标化的结果来看,配合物的晶面间距的计算值与实验值非常接近,最大相对误差小于 0.37%,证明所合成的配合物均为单一相的化合物. 其中,通过缬氨酸锂与缬氨酸 X 射线粉末衍射标准卡片的比较,发现两者截然不同,这表明所生成的是一种新的化合物,从实验过程来看产物必然是缬氨酸的锂盐,此化合物的衍射峰能够用一

套单斜晶胞参数进行指标化,属于单斜晶系;对缬氨酸铈配合物的X射线粉末衍射图谱进行指标化计算的结果表明,产物属于三斜晶系;对缬氨酸铋配合物的X射线粉末衍射图谱进行指标化计算的结果表明,产物属于单斜晶系。

从图1可看出衍射峰发生宽化现象,这是因为生成了缬氨酸铋纳米粒子的缘故。为了证明生成的配合物为纳米粒子,对缬氨酸铋做了粒径分析,如图2所示,缬氨酸铋的平均粒径为119 nm,证明生成的缬氨酸铋配合物为纳米粒子。

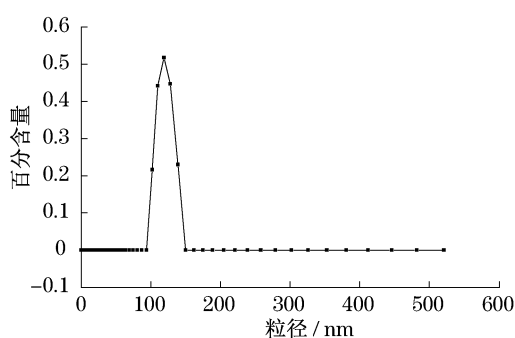


图2 缬氨酸铋的粒径分布图

Fig.2 Size distribution graph of bismuth valine

2.3 配合物的远红外分析

为了进一步研究配合物形成中缬氨酸与金属铋(或铈)离子之间的成键性质,对缬氨酸以及其的配合物做了波长范围在50~700 cm^{-1} 的远红外分析,如图3所示。

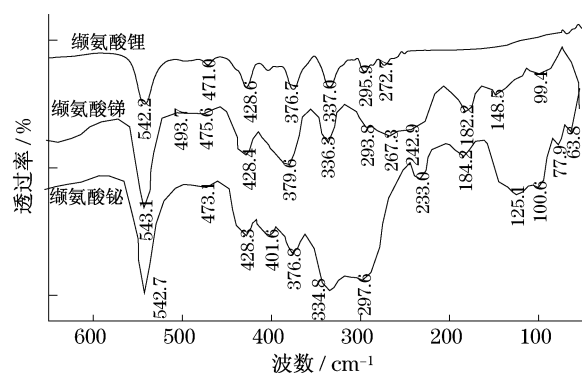


图3 缬氨酸配合物的远红外图谱

Fig.3 Far infrared spectrum of valine complexes

缬氨酸在远红外区有7个主要的吸收峰,分别位于:542.2, 471.0, 428.6, 376.7, 337.0, 295.9和272.7 cm^{-1} . 这些吸收峰中,542.2 cm^{-1} 处的峰是由于 COO^- 的振动,471.0和428.6 cm^{-1} 两处的峰是由于 NH_3^+ 的扭曲振动^[7]. 因为自由氨基酸通常以盐存在,所以在自由氨基酸中总是同时存在质子化得氨基($-\text{NH}_3^+$)和去质子化得羧基($-\text{COO}^-$). 同时,

在376.7和337.0 cm^{-1} 的吸收峰是由于 $\text{CC}^{\alpha}\text{N}$ 的变形振动,295.9和272.7 cm^{-1} 的峰是 COO^- 的振动^[7].

把缬氨酸铋、缬氨酸铈配合物的远红外图谱与缬氨酸的远红外图谱进行对比发现,这两种配合物的谱峰都要比缬氨酸本身的吸收峰复杂的多. 在缬氨酸铋的远红外谱图中,493.7 cm^{-1} 出现的吸收峰来自于 $\text{Sb}-\text{N}$ 的伸缩振动;379 cm^{-1} 出现的吸收峰来自于 $\text{Sb}-\text{O}$ 键的伸缩振动,这表明 $\text{Sb}-\text{N}$ 和 $\text{Sb}-\text{O}$ 键的吸收峰的出现证明了新配合物的合成. 在缬氨酸540.2 cm^{-1} 处的吸收峰移动到了543.1 cm^{-1} ,同样的情况也在缬氨酸铋配合物中发现,这进一步证明形成了新的化合物。

而在缬氨酸铋的远红外谱图中,在475 cm^{-1} 出现的峰是 $\text{Bi}-\text{N}$ 键的伸缩振动形成的^[7];在376 cm^{-1} 出现的峰是 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的伸缩振动导致的^[8], $\text{Bi}-\text{O}$ 键吸收峰的出现也证实了缬氨酸铋新配合物的合成. 在77 cm^{-1} ,63 cm^{-1} 出现的是 $\text{Bi}-\text{Cl}$ 键的对称和反对称变形振动吸收峰^[8],这也证明了缬氨酸铋配合物中氯的存在。

2.4 配合物的红外分析

为了研究配合物的键情况,对配合物的配体(缬氨酸铈)和生成的配合物(缬氨酸铈和缬氨酸铋)做了红外分析,如图4所示。

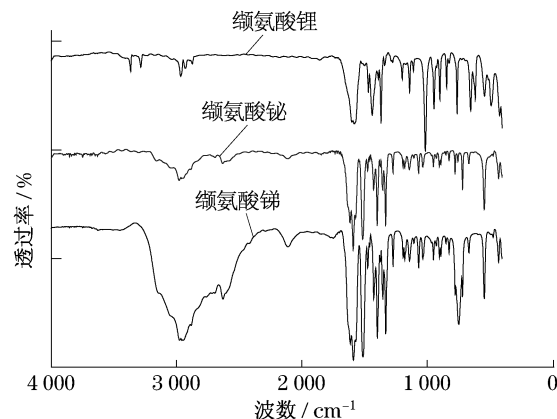


图4 配体和两种配合物的红外图谱

Fig.4 Infrared spectrum of ligand and two synthesized complexes

当缬氨酸铈分别与三氯化铋和三氯化铈反应形成缬氨酸铋和缬氨酸铈后,图谱中羧基的特征峰消失或移动了. 例如,1581 cm^{-1} 处的吸收峰移动到了1640 cm^{-1} ,而1855 cm^{-1} 处的吸收峰消失了,但1397 cm^{-1} 处的吸收峰未改变. 两种化合物的图谱也表明特征峰的移动对应 $\text{N}-\text{C}$ 键的出现,如图3所示,在1367 cm^{-1} ,1174 cm^{-1} 和1013 cm^{-1} 处的峰

移动到 $1\,360\text{ cm}^{-1}$, $1\,271\text{ cm}^{-1}$ and $1\,030\text{ cm}^{-1}$. 图谱中在 $3\,366\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,285\text{ cm}^{-1}$ 处的 N-H 键的峰消失, 峰的强度也有改变. 尤其是一些新的峰出现在配合物的图谱中, 如分别出现在 $2\,631\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,110\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 和 $-\text{CH}-\text{NH}_2$ 中的 C-H 键的峰. 这些峰的改变是由于铈离子(或铋离子)与缬氨酸的结合造成的.

配合物缬氨酸铈的图谱中, 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 出现了一个很宽的吸收峰, 而在缬氨酸铋的图谱 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 位置只出现了一个相对较宽的吸收峰. 这表明缬氨酸铈包含了比缬氨酸铋多的结晶水, 这与元素分析的结果一致.

2.5 配合物的热分解分析

为进一步验证配合物中配体和金属离子之间的成键情况, 对配合物进行了差热热重实验, 图谱见图 5 和图 6, 图中: TG 为质量随温度的变化; DSC 为能量的变化. 对配合物的热分析结果见表 2 和表 3 中.

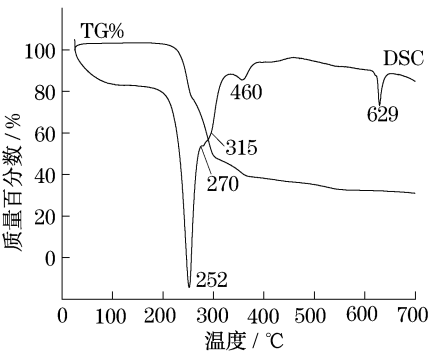


图 5 缬氨酸铈配合物的差热热重

Fig.5 Thermogravimetric and differential

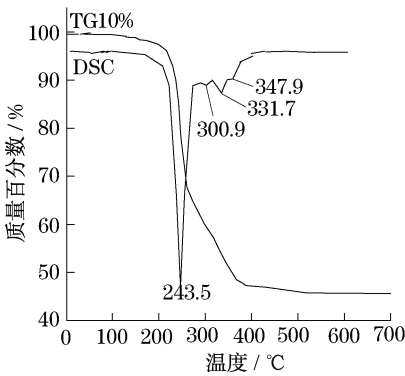


图 6 缬氨酸铋配合物的差热热重

Fig.6 Thermogravimetric and differential

表 2 显示配合物 $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 252°C 左右开始失重, 失重的实验值 (25.51%) 表明失去的是 H_2O 和 $-\text{CH}_3$ (理论失重百分比为 24.89%). 配合物中水的失去和异丙基缬氨酸中甲基的裂

解需要能量, 所以在差热热重 DSC 能量变化曲线中 252°C 有一个吸热峰.

表 2 缬氨酸铈配合物的热分解过程

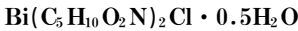
Tab.2 Thermal decomposition data of complex



可能的热分解反应	温度/ $^\circ\text{C}$	百分失重/%	
		实验值	理论值
$\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\downarrow - 2\text{H}_2\text{O}; - 2.3\text{CH}_3;$	252(吸热)	25.51	24.89
$\text{SbC}_9\text{N}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$ $\downarrow - 3\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2; \text{CO};$	270(放热)	29.86	30.42
SbOC_2O_4 $\downarrow - \text{C}_2\text{O}_2$	315(吸热)	11.07	11.06
SbO_3 $\downarrow - 1.5\text{O};$	460(吸热)	4.75	4.74
$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3$		29.53	28.79

表 3 缬氨酸铋配合物的热分解过程

Tab.3 Thermal decomposition data of complex



可能的热分解反应	温度/ $^\circ\text{C}$	百分失重/%	
		实验值	理论值
$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ $\downarrow - 2\text{CHNH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2;$ $- 0.5\text{H}_2\text{O}$	243(吸热)	31.51	31.52
$\text{BiC}_2\text{O}_4\text{Cl}$ $\downarrow - 1/2\text{Cl}_2$	300(吸热)	7.45	7.30
BiC_2O_4 $\downarrow - \text{CO}_{3/2}$	330(吸热)	7.55	7.42
$\text{BiCOO}_{3/2}$ $\downarrow - \text{CO};$	353(吸热)	5.88	5.77
$\text{BiO}_{3/2}$		47.61	47.99

样品的第二次失重出现在 270°C , 在 DTA 曲线上有一个小的放热峰. 这是由于配合物中 3 mol 的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2$ 和 1 mol 的 CO 的消失. 失重的实验值 (约 29.86%) 与理论值 (30.42%) 非常接近. 可能是由于 $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2$ 得氮原子不直接与铈离子键合, 所以化合物中 CO 和 CO_2 的失去表明了裂解的羰基和 CO_2 直接与铈离子结合, 所以生成了更稳定的中间产物. 同时配合物中 CO 的失去是因为与铈离子结合的羧基中羰基的裂解, 裂解后残留下 SbOC_2O_4 . 所以样品随温度的升高渐渐失去 $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2$ 和 CO . 当温度高于 315°C 后, 样品开始失去残余的有机配体, 变成 SbO_3 . 当温度超过 460°C 后, 热分解产物 SbO_3 失去

一部分氧变为更加稳定的 Sb_2O_3 . 所以热分解的最后产物为黄色的 Sb_2O_3 粉末.

同样的, 固体配合物 $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 由于氨基和铋离子结合的键弱, 将失去 0.5 mol 的水分子和 2 mol 的有机配体 $\text{CHNH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 失重的实验值(约 31.51%)与理论值(31.52%)非常接近表 3 所示. 缬氨酸中 2 mol 的 $\text{CHNH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的裂解需要能量, 所以在 DTA 曲线中 243℃ 处有一个吸热峰. 然后是在 300℃, 配合物将失去配体氯离子, 这也需要能量, 所以在 300℃ 也有一个吸热峰. 结果与远红外图谱一致, 进一步证明了缬氨酸铋配合物中氯离子配体的存在. 当温度高于 330℃ 时, 残余有机配体失去 $\text{CO}_{3/2}$ 形成产物 $\text{BiCOO}_{3/2}$, 所以在 DTA 曲线上有一个相应的吸热峰. 当温度比 353℃ 更高时, 样品失去剩下的有机配体变成 Bi_2O_3 , 失重的实验值(47.61%)与理论计算值(47.99%)接近, 最后热分解的残余物是黄色的 Bi_2O_3 粉末. 两个样品的热分解过程表明 N 原子是一次性失去, 这说明 N 原子在配合物中只有一种结合方式. 即缬氨酸上氨基的氮原子直接与铋离子或铊离子相结合, 也就证明了远红外图谱中的 $\text{Sb}-\text{N}$ 和 $\text{Bi}-\text{N}$ 吸收峰的存在.

两种样品的热分解过程还表明配合物中氧原子的失去发生在两个或者三个温度, 且不是一次就全部失去. 尤其是缬氨酸铋首先失去 CO 羰基, 至少失去 1.5 个氧原子表明化合物中的氧原子是直接配合物中的铋离子结合. 与缬氨酸铋相比较, 缬氨酸铊首先失去 $\text{CO}_{3/2}$, 至少失去一个 CO 也表明氧原子是直接配合物中的铊离子相结合. 也就进一步证实了远红外图中有 $\text{Bi}-\text{O}$ 键吸收峰的存在.

3 结语

用固-固法在室温下合成了两种生物配合物缬

氨酸铋和缬氨酸铊. 用元素分析判断了化合物的组成, 用 XRD、远红外、红外和 TG-DTA 方法表征了配合物的结构. 结果表明缬氨酸铋的晶体结构属于三斜晶系, 晶胞参数为: $a = 0.9599 \text{ nm}$, $b = 1.5068 \text{ nm}$, $c = 1.9851 \text{ nm}$, $\alpha = 92.27^\circ$, $\beta = 95.05^\circ$, $\gamma = 104.27^\circ$, 而缬氨酸铊属单斜晶系, 其晶胞参数为: $a = 1.6012 \text{ nm}$, $b = 1.8941 \text{ nm}$, $c = 1.839 \text{ nm}$, $\beta = 99.73^\circ$. 结果也表明固体配合物缬氨酸铊是纳米粒子, 这在已报道的文章中没有出现. 缬氨酸的氨基和羧基基团直接与铋或铊离子结合形成配合物, 远红外图谱中的 $\text{Bi}-\text{Cl}$ 键的振动表明氯离子与铋离子的直接键合.

参考文献:

- [1] HU Shengzhi, LIN Wenfeng. Structure of chloro[2-2-pyridyl-6-methylbenzothiazole] tpyrocatecholato antimony (3) [J]. Structural Chemistry. 1989(8):111.
- [2] P Köpf-Maier, T Klapötke. Antitumor activity of some organometallic Bismuth(III) thiolates[J]. Inorg Chim Acta, 1988 (152):49.
- [3] N N Greenwood, A Earnshaw. Chemistry of the elements[M]. 2nd ed [S. l.]: Reed Educational and Professional Publishing, 1997.
- [4] XIN Quan. Studies on solid-solid reactions between 4-Methylbenzenamine and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 132(2):291.
- [5] 钟国清. 碘量法测定铋配合物中铋含量的研究[J]. 应用化工. 2002, 31(2):31.
ZHONG Guoqing. Iodometric method for the determination of antimony in antimony complexes [J]. Applied Chemical Industry. 2002, 31(2):31.
- [6] 张济新. 分析化学实验[M]. 上海:华东理工大学出版社. 1989.
ZHANG Jixin. Analytical chemistry experiment[M]. Shanghai: East China of Science and Technology University Press, 1989.
- [7] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1978.