

تحضير وتوصيف معقدات جديدة لأسس شيف ثنائية السن غير متماثلة

*أ.د محمد مضر

*نبال عبد الرحمن

الخضر

ملخص البحث

تم في هذه الدراسة تحضير مرتبطة جديدة (أساس شيف) (N⁻(4-برومو بنزليدين)-4-نترو بنزو هيدرازيد) من تكاثف بارا نترو بنز هيدرازيد مع بارا بروم بنز ألدهيد. واثنين من معقداتها مع كل من أيونات الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) بنسبة مولية (1:1).

حيث تم اثبات بنية المرتبطة ومعقداتها والتأكد من أنها تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن بواسطة الطرائق المطيافية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، مطيافية الرنين المغناطيسي الكربوني والبروتوني ¹H-NMR, ¹³C-NMR، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)) وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.

الكلمات المفتاحية: تفاعل التكاثف، أسس شيف، معقدات ، بارا نترو بنز هيدرازيد.

*طالبة ماجستير : قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا

**أستاذ الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا

Synthesis, Characterization of New Metal Complexes of Unsymmetrical Bidentate Schiff Bases

*N.Abd al Rahman

** M.M.Al khuder

Abstract

In this study a new conjugate (Schiff basis)

(N⁻ - bromobenzylidene) -4-nitrobenzo-hydrazide) was prepared from the para-nitro-benz hydrazide condensation with para-brombenz aldehyde and two of its complexes with each of cobalt ions(Co), Nickel (Ni) and copper (Cu) in a molar ratio of (1: 1).

Where the associated structure and its complexities have been proven and confirmed behave as bidentate ligand By spectroscopy methods (infrared spectroscopy (FT-IR), carbon and proton magnetic resonance ¹H-NMR spectroscopy, ¹³C-NMR, ultraviolet and visible (UV-Vis) spectroscopy) and the results of the study showed their compatibility with the proposed formulas of the prepared complexes.

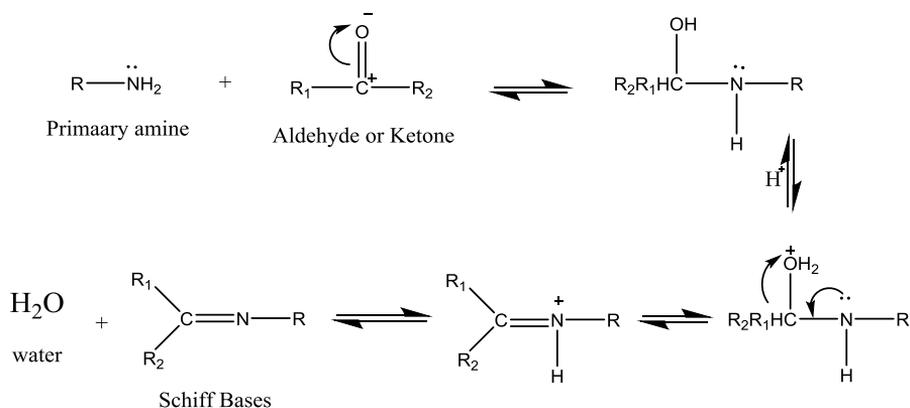
Key words: reaction of condensation; Schiff bases; 4-bromobenzaldehyde; 4-nitrobenzohydrazide.

*Master student; Department of chemistry- Faculty of science-Albaath university, Syria

**Dr for Inorganic Chemistry; Department of chemistry- Faculty of science- Albaath university, Syria

. المقدمة:

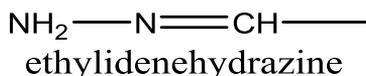
سميت أسس شيف بهذا الاسم نسبة الى مكتشفها هوغو شيف عام 1864 [1,2,3]، وهي عبارة عن مركبات عضوية تحتوي المجموعة الوظيفية ازوميثين C=N حيث ترتبط ذرة الأزوت مع ذرة الكربون برابطة ثنائية [2] وترتبط ذرة الأزوت مع مجموعة أريل أو ألكيل وتكون الصيغة العامة $R_1R_2-C=R_3$. تعد أسس شيف الأروماتية العطرية ذات انتشار واسع بسبب استقراريتها العالية ويعود سبب ذلك لاحتوائها على مجموعة الازو (N=N) والطين على الحلقة العطرية [4,5] تتشكل أسس شيف من تكاثف أمين أولي مع زمرة كربونيل موجودة في كل من الألدھيد أو الكيتون، ويوضح الشكل التالي آلية التكاثف [6,7]:



مخطط (1): آلية تكاثف تشكل أسس شيف.

وترجع أهمية أسس شيف في استخدامها في تحضير بعض المركبات ذات الفعالية البيولوجية. فضلاً عن أهميتها في المجال الحيوي حيث استعملت كمضادات للبكتريا [8]والفطريات [9]. أيضاً لها أهمية في قدرتها على اقتناص أيونات المعادن [10,11] حيث تلعب دوراً هاماً في الكيمياء التحليلية والصناعية [12,13,14] وقد استخدمت العديد من مركبات أسس شيف كمركبات دوائية حيث أظهرت فعالية تجاه تقلصات الاوعية القلبية وكمضادات التهاب وفي بحثنا هذا اخترنا المركب الاميني من مجموعة

الهيدرازونات للانطلاق منه لتشكيل اساس شيف حيث تملك الهيدرازونات الصيغة العامة الموضحة بالشكل (1) حيث تعتبر من المركبات ذات الأهمية الطبية والبيولوجية [15] حيث أظهرت فعالية ضد البكتريا [16] واستخدمت كمضادات التهاب [18,17]. ومضادات للاختلاج [19] وكمسكن للآلام [20].



الشكل (1): صيغة الزمرة الفعالة في الهيدرازونات.

2. هدف البحث:

- ❖ اصطناع مرتبطة جديدة من خلال تفاعل أساس شيف (Ly) وذلك باستخدام بارانثرو بنز هيدرازيد وبارا بروم بنز ألدهيد.
- ❖ تحضير معقدات عضوية معدنية لأساس شيف المحضر مع بعض أيونات المعادن من السلسلة الانتقالية الأولى الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) ودراسة بنيتهم.

3. القسم التجريبي:

1.3. الأجهزة والأدوات المستخدمة والمواد الكيميائية المستخدمة:

- ❖ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):
Jascow-Infrared Spectrophotometer Fourier Transform Spectrum
FT/IR -4100 (KBr)
- ❖ جهاز قياس درجة الانصهار: Electrothermal Melting Point Apparatus
- ❖ صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F254
قياس 20x20 من شركة Merck الألمانية.
- ❖ ميزان حساس.

- ❖ سخان مزود بمحرك مغناطيسي، ومجموعة من الأدوات المختلفة.
- ❖ بارا نترو بنز هيدرازيد بارا بروم بنز ألدهيد، كلوريد النحاس اللامائي، كلوريد الكوبالت اللامائي، نترات النيكل اللامائي، إيتانول مطلق، دي ميتيل سلفوكسيد DMSO، خلات الإيتيل، الايتز الايتيلي، نترا هيدرو الفوران THF، ميتانول، كلوروفورم، حمض الخل الثلجي، هيدروكسيد البوتاسيوم.

5. القسم العملي:

1.5. تحضير المرتبطة:

جهزت حوجلة كروية مصنفة سعة (100ml) بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس في حمام مائي، حل فيها (1.0005g) من (4-bromobenzaldehyde) في (10ml) إيتانول) وأضيف حمض الخل الثلجي (5 قطرات) كوسط مناسب للتفاعل، ثم أضيف محلول من (1.0005g) من (4-nitrobenzohydrazide) في (40ml) إيتانول) بالتدريج. ترك التفاعل على درجة حرارة غليان المذيب (75°C) بالمكثف العكوس لمدة (5 ساعات) مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C فيتشكل راسب أصفر ليموني ثم يرشح وتتم تنقيته.

2.5. تحضير المعقدات:

1.2.5. تحضير معقد الكوبالت $[\text{CoLy}(\text{Cl})_2]$:

جهزت حوجلة كروية مصنفة سعة (100ml) بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في حمام مائي، فيها (0.174g, 0.5mmol) من المرتبطة المحضرة Ly والمنحل في (5ml) من نترا هيدرو الفوران البارد، ثم أضيف (0.067g, 0.5mmol) من محلول كلوريد الكوبالت اللامائي (CoCl_2) المنحل في (15ml) من نترا هيدرو الفوران البارد الذي تمت إضافته على دفعات مع التحريك والتسخين المستمر عند درجة الحرارة (65°C) ولمدة (ثلاث ساعات). تم الحصول في نهاية التفاعل على محلول أخضر

اللون، رشحنا فحصلنا على الراسب (طحيني اللون) أبيض غامق وتمت تنقيته بغسيله بالمذيب المستخدم نترا هيدرو الفوران وبعدها ترك ليجف. وبلغ مردود المحلول 79%، ودرجة الانصهار للبلورات الناتجة ($>300^{\circ}\text{C}$). وتم التأكد من احتواء المعقد الناتج على أيون الكلوريد Cl^- داخل كرة التساند باستخدام محلول من نترات الفضة، وعن طريق الناقلية الكهربائية له.

2.2.5. تحضير معقد النحاس $[\text{CuLyCl}_2]$:

جهزت حوالة كروية مصنفة سعة (100ml) بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في حمام مائي، فيها (0.174g, 0.5mmol) من المرتبطة المحضرة Ly والمنحل في (5ml) من نترا هيدرو الفوران البارد، ثم أضيف (0.068g, 0.5mmol) من محلول كلوريد النحاس اللامائي (CuCl_2) المنحل في (10ml) من نترا هيدرو الفوران البارد الذي تمت إضافته على دفعات مع التحريك ثم أضيف (1ml) من هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل في مذيب التعقيد نفسه، واستمر التسخين عند درجة الحرارة (65°C) لمدة (ثلاث ساعات). تم الحصول في نهاية التفاعل على راسب أصفر باهت اللون، رشح الراسب وتمت تنقيته بغسيله بالمذيب المستخدم نترا هيدرو الفوران وبعدها ترك ليجف. وبلغ مردود المحلول 75%، ودرجة الانصهار للبلورات الناتجة ($>300^{\circ}\text{C}$). وتم التأكد من احتواء المعقد الناتج على أيون الكلوريد Cl^- داخل كرة التساند باستخدام محلول من نترات الفضة، وعن طريق الناقلية الكهربائية له.

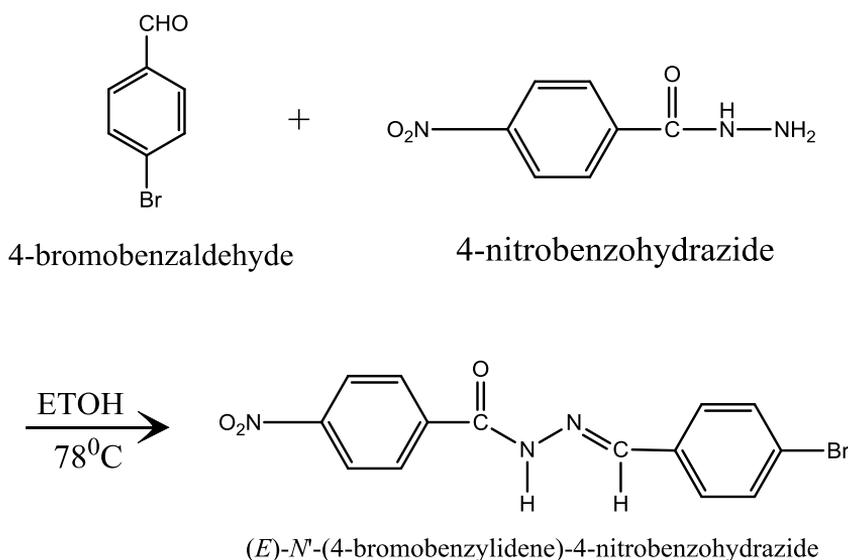
3.2.5. تحضير معقد النيكل $[\text{NiLy}(\text{NO}_3)_2]$:

جهزت حوالة كروية مصنفة سعة (100ml) بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في حمام مائي، فيها (0.174g, 0.5 mmol) من المرتبطة المحضرة Ly والمنحل في (5ml) من نترا هيدرو الفوران البارد، ثم أضيف (0.091g, 0.5mmol) من محلول نترات النيكل اللامائية المنحل في (10ml) من نترا هيدرو الفوران البارد الذي تمت

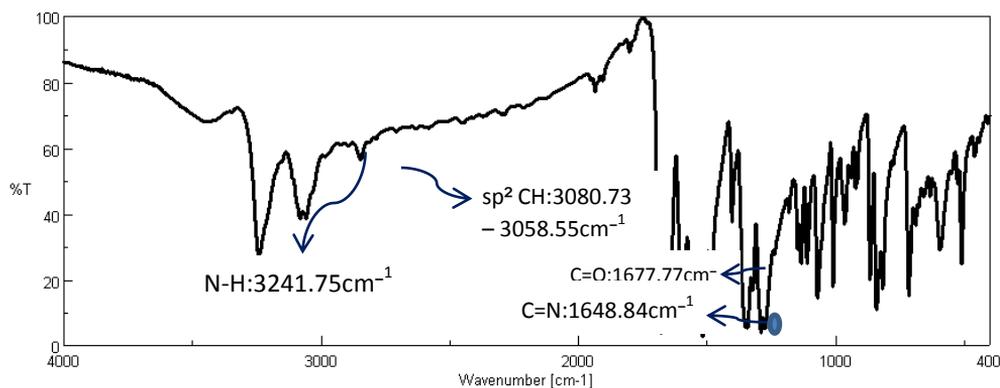
إضافته على دفعات مع التحريك والتسخين المستمر عند درجة الحرارة (65°C) ولمدة (ثلاث ساعات). تم الحصول في نهاية التفاعل على راسب برتقالي اللون، رشح الراسب وتمت تنقيته بغسله بالمذيب المستخدم تترأ هيدرو الفوران وبعدها ترك ليجف. بلغ مردود المحلول 77%، ودرجة الانصهار للبلورات الناتجة (>300°C). وتم التأكد من احتواء المعقد الناتج على أيون الكلوريد Cl⁻ داخل كرة التساند طريق الناقلية الكهربائية له.

6. النتائج والمناقشة:

تم اصطناع المرتبطة Ly وفق المخطط التالي:



مخطط (2): اصطناع المرتبطة Ly.



الشكل (2): طيف FT-IR للمرتبطة Ly.

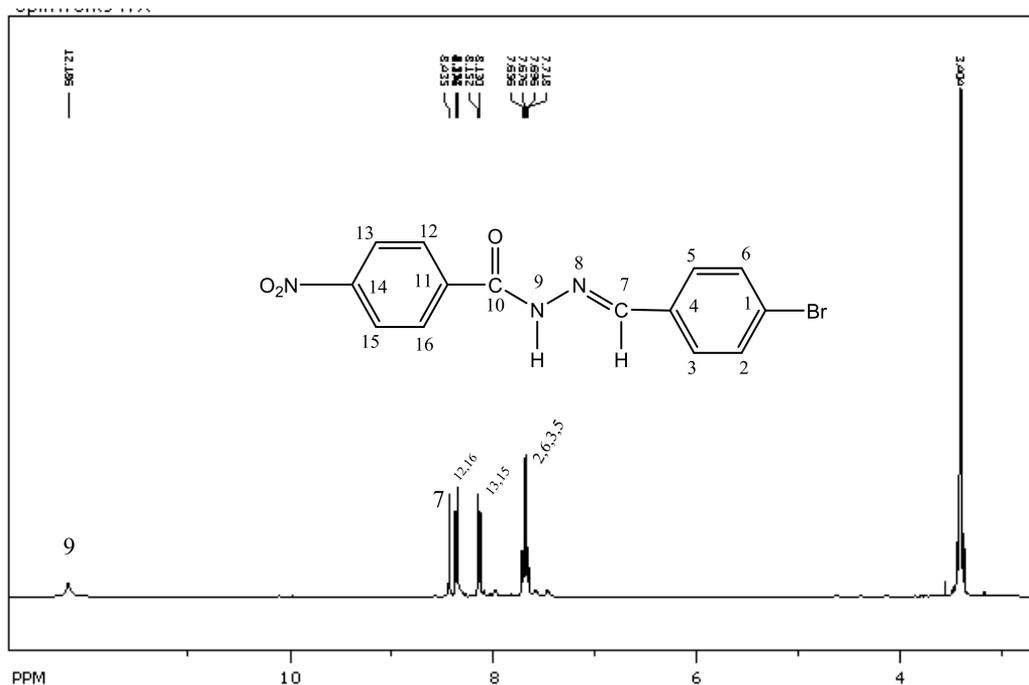
يلاحظ في طيف FT-IR للمرتبطة Ly وجود عصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=1648.84\text{cm}^{-1}$ عائدة إلى امتطاط الرابطة (C=N) مما يدل على تشكل المركب المطلوب بالإضافة لعصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=3241.75\text{cm}^{-1}$ والعائدة إلى امتطاط الرابطة (N-H).

الجدول (1) قيم الامتطاطات في طيف تحت الحمراء للمرتبطة Ly.

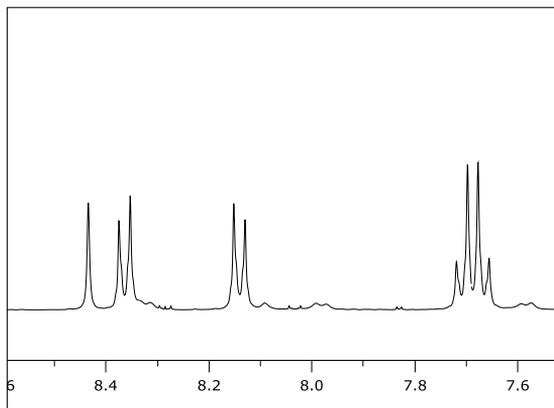
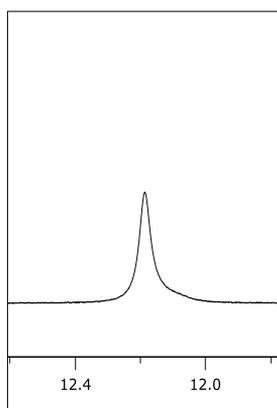
| NO ₂ | C=N | C=O | sp ² C-H | N-H | الزمرة الوظيفية |
|-----------------|---------|---------|----------------------|---------|---|
| 1516.74 | 1648.84 | 1677.77 | 3080.73 – 3058.55 | 3241.75 | الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ " |

ثانياً: طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H:NMR}$):

تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة Ly في دي ميتيل سيلفوكسيد (DMSO)، حيث نلاحظ ظهور إشارة وحيدة عند (8.43ppm) تعود إلى بروتون مجموعة الأزوميثين.



الشكل (3): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة $^1\text{H:NMR}$



الشكل (5): توسيع الطيف

الشكل (4): توسيع الطيف

جدول (2) قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H:NMR}$ للمرتبطة Ly:

| رقم ذرة الكربون | الانزياح الكيميائي δ (ppm) | رقم ذرة الكربون | الانزياح الكيميائي δ (ppm) |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| d, 2H, C13.C15 | 8.14 | s, 1H, NH | 12.187 |
| d, 2H ,C3.C5 | 7.70 | s, 1H, C7 | 8.43 |
| d, 2H, C2.C6 | 7.66 | d, 2H, C12.C16 | 8.36 |

ثالثاً: طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C:NMR}$):

تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة Ly في دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، حيث يلاحظ وجود (9) انزياحات (باستثناء إشارة المحل) عادة ل(14) ذرة كربون وذلك يتوافق مع الصيغة المقترحة للمرتبطة. كما يظهر وجود إشارة عند (148.240 ppm) تعود لكربون مجموعة الآزوميثين.

الشكل (8): توسيع الطيف

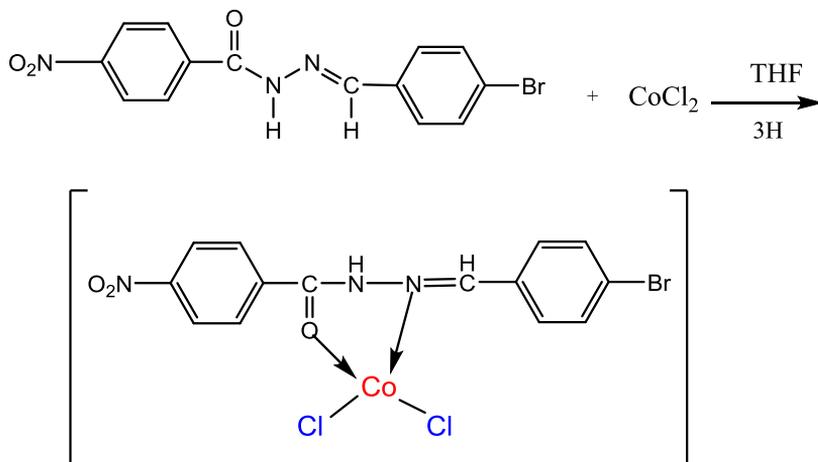
جدول (3) قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C:NMR}$ للمرتبطة Ly:

| رقم ذرة الكربون | الانزياح الكيميائي δ (ppm) | رقم ذرة الكربون | الانزياح الكيميائي δ (ppm) |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 3 ، 5 ، 12 ، 16 | 132.371 | 10 | 162.121 |
| 2 ، 6 | 129.650 | 14 | 149.805 |
| 1 | 129.584 | 7 | 148.240 |
| 13 ، 15 | 124.116 | 11 | 139.445 |
| - | - | 4 | 133.808 |

دراسة بنية المعقدات المعدنية:

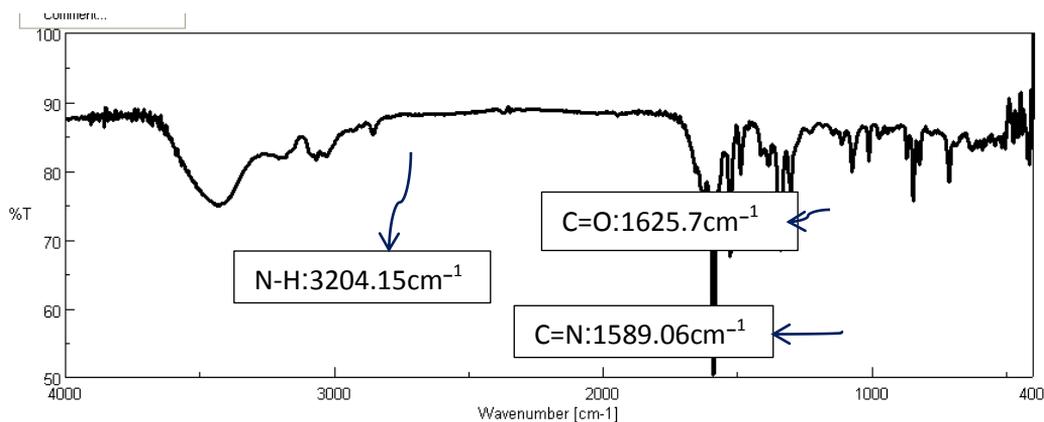
1- دراسة بنية معقد الكوبالت $[\text{CoLyCl}_2]$:

(E)-N'-(4-bromobenzylidene)-4-nitrobenzohydrazide



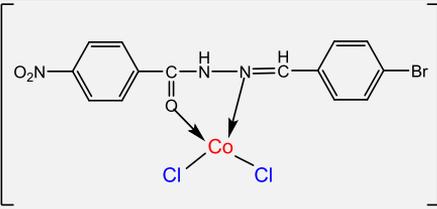
(3): مخطط يوضح آلية تشكل المعقد $[\text{CoLyCl}_2]$

أولاً: طيف الأشعة تحت الحمراء IR: يلاحظ في طيف FT-IR المعقد بين أيون الكوبالت و المرتبطة Ly، وجود عصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=1589.06 \text{ cm}^{-1}$ عائدة إلى امتطاط الرابطة (C=N) وعصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=3204.15 \text{ cm}^{-1}$ والعائدة إلى امتطاط الرابطة (N-H).



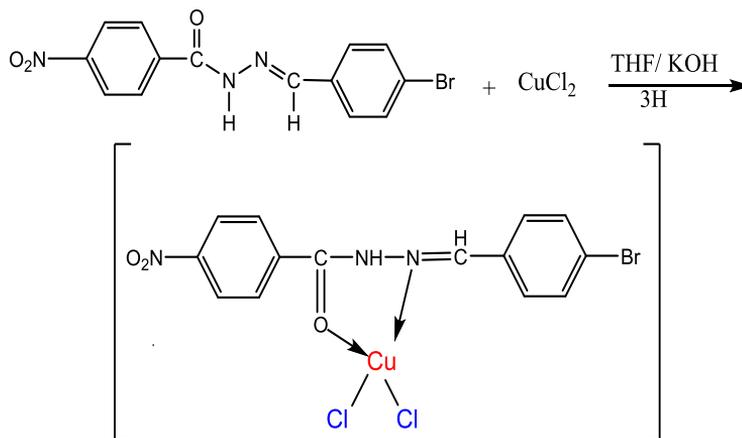
الشكل (9): طيف FT-IR للمعقد $[\text{CoLyCl}_2]$

وبين الجدول (4) قيم الامتصاصات في طيف تحت الحمراء للمعقد

| | | | |
|---|--------|---------|---|
|  | | | |
| C=N | C=O | N-H | المجموعة الوظيفية |
| 1589.06 | 1625.7 | 3204.15 | الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ " |

2- دراسة بنية معقد النحاس [CuLyCl₂]:

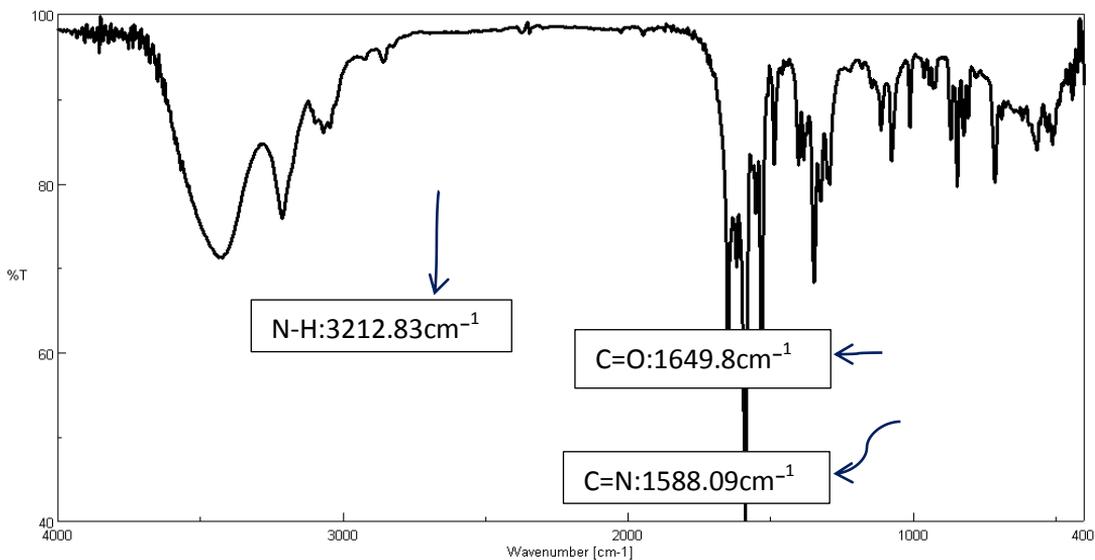
(*E*)-*N*'-(4-bromobenzylidene)-4-nitrobenzohydrazide



مخطط (4): يوضح آلية تشكل المعقد [CuLyCl₂]

أولاً: طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR:

يلاحظ في طيف FT-IR المعقد بين أيون النحاس و المرتبطة Ly، وجود عصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=1588.09 \text{ cm}^{-1}$ عائدة إلى امتطاط الرابطة (C=N) وعصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=3212.83 \text{ cm}^{-1}$ والعائدة إلى امتطاط الرابطة (N-H).



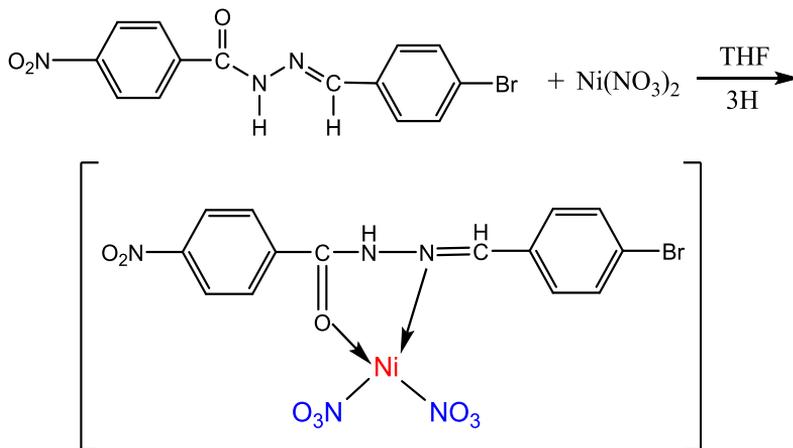
الشكل (10): طيف FT-IR للمعقد $[\text{CuLyCl}_2]$

وبين الجدول (5) قيم الامتطاطات في طيف تحت الحمراء للمعقد $[\text{CuLyCl}_2]$

| C=N | C=O | N-H | المجموعة الوظيفية |
|---------|--------|---------|--------------------------------------|
| 1588.09 | 1649.8 | 3212.83 | الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ " |

3-دراسة بنية معقد النيكل $[\text{NiLy}(\text{NO}_3)_2]$:

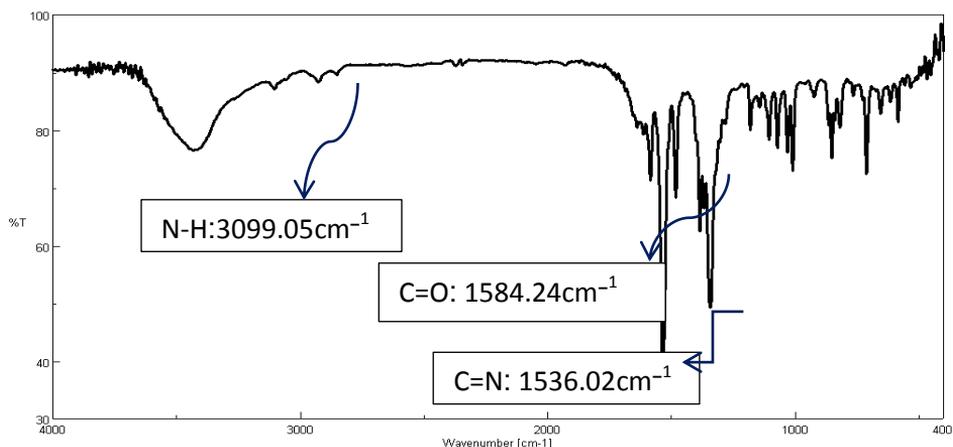
(*E*)-*N'*-(4-bromobenzylidene)-4-nitrobenzohydrazide



مخطط (5): يوضح آلية تشكل المعقد $[\text{NiLy}(\text{NO}_3)_2]$

أولاً: طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR:

يلاحظ في طيف FT-IR المعقد بين أيون النيكل و المرتبطة Ly، وجود عصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=1536.02\text{cm}^{-1}$ عائدة إلى امتطاط الرابطة (C=N) وعصابة امتصاص عند $\bar{\nu}=3099.05\text{cm}^{-1}$ والعائدة إلى امتطاط الرابطة (N-H).



الشكل (11): طيف FT-IR للمعقد $[NiLy(NO_3)_2]$

ويبين الجدول (6) قيم الامتصاصات في طيف تحت الحمراء للمعقد



| | | | |
|---------|---------|---------|---|
| | | | |
| C=N | C=O | N-H | المجموعة الوظيفية |
| 1536.02 | 1584.24 | 3099.05 | الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ " 1 |

دراسة نسبة المعدن في المعقدات العضوية للمرتبطة (Ly):

لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المقعد بجفنة من البورسلان عند درجة حرارة 800°C كما يلي:

تم أخذ (0.101g) من معقد $[CuLyCl_2]$ وأضيف إليه (1ml) من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة $800^{\circ}C$ لمدة ساعة ونصف فيتشكل لدينا أوكسيد (CuO) وكان وزنه (0.013g).

$[CuLyCl_2] \longrightarrow (Cu)$ حساب القيمة النظرية:

$$482.608 \text{ g} \longrightarrow 63.546 \text{ g}$$

$$100 \text{ g} \longrightarrow X \text{ g} \quad X =$$

13.167g

$(CuO) \longrightarrow (Cu)$ حساب القيمة العملية:



$$0.016 \text{ g} \longrightarrow Y \text{ g} \quad Y =$$

0.013g

$0.101 \text{ g} \longrightarrow 0.013 \text{ g}$ النسبة المئوية

$$100 \text{ g} \longrightarrow Y' \text{ g} \quad Y' =$$

12.871g

وبنفس الطريقة تم حساب نسبة المعدن في باقي المعقدات حيث يبين الجدول الآتي النسب النظرية والنسب العملية للمعادن في المعقدات.

جدول (7) النسب النظرية والعملية للمعادن في المعقدات :

| المعقد | النسبة النظرية للمعدن % | وزن الاوكسيد | النسبة التجريبية للمعدن % |
|--|----------------------------|-----------------|------------------------------|
| [CoLyCl ₂] | 12.329 | 0.014 | 11.828 |
| [CuLyCl ₂] | 13.167 | 0.016 | 12.871 |
| [NiLy(NO ₃) ₂] | 11.056 | 0.014 | 10.377 |

النتائج:

- (1) تم اصطناع المرتبطة (Ly): N⁻(4-برومو بنزليدين)-4-نترو بنزو هيدرازيد.
- (2) تم اصطناع معقدات هذه المرتبطة مع كل من أيون النحاس والنيكل والكوبالت.
- (3) تم التأكد من توافق نتائج الدراسة للأطياف مع الصيغ المقترحة لكل من المرتبطة والمعقدات المحضرة.

المراجع:

- 1- Wasi N.; *Inorganica Chimica Acta*, 135(1987):133-137.
- 2- Johan T.H. Roos and David R. Williams; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(1977): 367-369.
- [3] Surve N.N, Shankar R, Saud K, Gupta R, Pandey S, Chavhan.S.T, Chavhan RP. *Synthesis, Characterization of some Schiff's bases derived from phenylhydrazine* . International Journal of Chemical Studies. 2016;4(1):109-111.
- 4- Samina K. Tadavia, Abhijit A. Yadav and Ratnamala S. Bendrea; *Journal of Molecular Structure*, 1152(15) 2018: 223-231.
- 5- Cozzi P. G.; *Chemical Society Reviews*, 33(2004) 410-421.
- 6- Ali H.Kianfar and Roghayeh H. Fath; *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(4)2017: 865- 874.
- 7- Keerthi K. Ct., Keshavayya J., Rajesh T.,Peethambar Sk.; *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(2)2013: 639-647.
- 8- Kabeer A. S., Baseer M. A. and Mote N.A.; *Asian Journal of Chemistry*,13(2) 2001:496–500.
- 9- Rajasekar K., Ramach and ramoorthy T. and Balasubramanian S.; *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(3)2013: 48-5
- 10- Lekaa K.AbdulKarem, FawziY.Waddai and Nisreen H. Karam; *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*,10(8)2018: 1912-1917
- 11- Paryzek W. R., Patroniak V. and Lisowski J.; *Coordination Chemistry Reviews*, 249(2005): 2156-2175
- 12- Schiff H.; Justus Liebigs Annalen der Chemie., 131(1864): 118-119.

- 13- Kalaivani S., Padma P.N., and Arunachalam S.; ***International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology***, 3(1)2012:219-223.
- 14]Mumtaz A, Mahmud T, Elsegood M.R and Weaver GW. ***Synthesis and Characterization of New Schiff Base Transition Metal Complexes Derived from Drug Together with Biological Potential Study***. Journal of Nuclear Medicine & Radiation Therapy. (2016).
15. Jodongunjan and diwakerawadh. “***syntheses and biological evaluation of some phenyl acetic acidhydrozonederivativs***”. *International research journal of pharmacy* 2.11 (2011): 110-112 .
16. Sridhar SK., et al. “***Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives***”. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 16.3 (2002): 129-132.
17. RaminHajikhani., et al. “***Microwave Assisted Efficient One-pot Synthesis, Characterization of Organophosphorus Based Hydrazone Derivatives under Solvent-Free Conditions and Their Antimicrobial Activity Middle-East***”. *Journal of Scientific Research* 13.9 (2013): 1186-1189.
- [18] Arfan M. , Khan R., Tavman A. and Saba S.. ***Spectral characterization and crystal structure of 2 -amino-N'-[(1Z)-1-(4-chlorophenyl) ethylidene]-benzohydrazide***. *Journal of Saudi Chemical Society*. (2012) August 24.
19. Suresh kumar., et al. “***synthesis and in vivo anticonvulsant evaluation of 2-chloroquinolinyl hydrazone derivatives***”. *ActaPoloniae Pharmaceutica* 67.5 (2010): 567-573.

20. Ilknur Babahan., *et al.* “**Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of vicdioxime derivatives containing heteroaro-matichydrazone groups and their metal complexes**”. *Maejo International Journal of Science and Technology* 7.1 (2013): 26-41.