

УДК 548.736+546.811

ОБРАЗОВАНИЕ НОВОГО НЕОБЫЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ С МОСТИКОВЫМИ ТИОЦИАНАТ-ИОНАМИ

© 2019 г. Ю. В. Кокунов^{1, *}, В. В. Ковалев^{1, **}, М. А. Кискин¹, Г. А. Разгоняева¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: kokunov@igic.ras.ru

**e-mail: kovavlad@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.05.2019 г.

После доработки 26.06.2019 г.

Принята к публикации 08.07.2019 г.

При взаимодействии тиоцианата кадмия с 2-(метиламино)пиридином (2-Мар) в растворе этилового спирта получен новый необычный координационный полимер $[Cd_2(NCS)_4(2\text{-Мар})_3]$. Определена его структура (CIF file CCDC № 1917586). Кристаллы триклинные, пр. гр. *P1*. Соединение – координационный полимер. Элементарное звено полимера – биядерный фрагмент $[Cd_2(NCS)_4(2\text{-Мар})_3]$, в котором атомы Cd связаны μ -NCS -мостиками. Атом Cd(1) достраивает свое окружение (CdS_2N_4) до октаэдрического координацией по апикальным положениям двумя пиридиновыми атомами N молекул 2-Мар. Координационное окружение атома Cd(2) (CdS_2N_3) – тригональная бипирамида, дополненная пиридиновым атомом азота молекулы 2-Мар. Некоординированные атомы азота NH-групп участвуют во внутривещечных Н-связях с атомами азота NCS -групп. Получен спектр люминесценции синтезированного соединения.

Ключевые слова: координационный полимер, кадмий тиоцианат, 2-метиламинопиридин, структура

DOI: 10.1134/S0132344X19120041

Структурное разнообразие и потенциальное применение в оптике, электрохимии, магнитных материалах, катализе продолжают вызывать большой интерес к изучению строения и синтеза новых модифицированных органическими молекулами галогенидов и тиоцианатов металлов [1]. Одним из методов модификации является координация N-гетероциклов к иону металла [2]. Кадмий – один из наиболее используемых металлов при получении полиядерных соединений различного типа. Его КЧ и стереохимия изменяются от 4 до 8 и, как правило, определяются природой лигандов.

Большое внимание в последние два десятилетия привлекают тиоцианатные соединения кадмия. Как известно, тиоцианат-ион является амбидентатным лигандом и может присоединяться к ионам металлов (например, Zn, Cd, Hg) атомом N или S или тем и другим одновременно, проявляя мостиковые свойства [3]. Многие из соединений кадмия находят применение для хранения газов, создания сенсоров, в получении материалов с нелинейными оптическими свойствами, в люминесценции. В последние годы исследования сфокусированы на создании галогенидных и тиоцианатных полиядерных соединений металлов с

N-гетероциклическими молекулами. Пиридин и его некоторые производные обычно не люминесцируют, но координационные полимеры с их участием, особенно с кадмием, проявляют люминесцентные свойства. Ионы кадмия способны влиять на длину волны эмиссии координированных органических соединений, что делает их хорошими кандидатами для люминесцентных материалов [4–6].

Известно, что стерические и электронные эффекты монодентатных органических лигандов оказывают модифицирующее действие на полимерные структуры тиоцианатов и их свойства [7, 8]. В большинстве случаев в тиоцианатных комплексах кадмия проявляется тенденция к образованию двойных NCS -мостиков. Монодентатные лиганды занимают две *транс*-позиции в октаэдрическом окружении иона Cd^{2+} . В ряде работ были представлены получение и строение тиоцианатных комплексов Cd с N-гетероциклическими органическими молекулами. Их строение зависит от соотношения $Cd(NCS)_2$: N-гетероцикл. При соотношении 1 : 4 реализуются молекулярные комплексы с октаэдрическим окружением иона металла $Cd(NCS)_2(N\text{-гетероцикл})_4$ [9–12]. При

соотношении 1 : 2 образуются полимерные цепочки с двойными NCS-мостиками и октаэдрическим окружением ионов Cd^{2+} , состоящих из четырех мостиковых NCS-групп и два нейтральных N-донорных лигандов. При этом для комплексов $\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ и $\text{Cd}(\text{NCS})_2(4\text{-EtPy})_2$ отмечено образование трех разных форм — стабильной и двух метастабильных. Их различие заключается в способе координации тиоцианат-иона: 1) атомы S и N находятся в *транс*-положении; 2) все эти же атомы находятся в *цис*-положении; 3) эти же атомы занимают *цис-цис-транс*-позиции. Первая и вторая формы — метастабильные [10–12]. При уменьшении соотношения $\text{Cd}(\text{NCS})_2$: N-гетероцикл до 1 : 1 образуется соединение иного строения — $\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{Py})$. Октаэдрический ион Cd^{2+} координирован двумя N-атомами и тремя S группы NCS и одним N-гетероциклом.

Введение в пиридиновое кольцо в α -положение донорного заместителя NH_2 влияет на геометрические и электронные параметры лиганда, что может проявляться в изменении строения полиядерных соединений с его участием. Кроме того, появляется способность таких лигандов к образованию H-связей [13, 14]. Примеры использования таких лигандов в координационных соединениях кадмия крайне редки. Известно лишь одно соединение тиоцианата кадмия с α -аминопиридином, в котором два органических лиганда монодентатно присоединены к иону Cd^{2+} [15]. Получено соединение нитрата кадмия с α -аминопиридином [16]. При взаимодействии пивалата кадмия с 2-амино-4-метилпиридином выделен мооядерный комплекс с двумя монодентатными производными пиридина [14]. Исследовано взаимодействие 2-амино-5-нитропиридина с хлоридом и бромидом кадмия. В обоих случаях получены координационные полимеры с мостиковыми галогенид-ионами и монодентатно присоединенными лигандами за счет пиридинового атома азота [14, 17].

Основной интерес к тиоцианатным координационным полимерам *3d*-металлов, которые за счет мостиков NCS-групп образуют одно- и двумерные сетки, связан с исследованием влияния химических и структурных особенностей на магнитные свойства этих соединений. Однако получение мостиковых структур для ряда *3d*-металлов иногда труднодостижимо. Поэтому изучение систем с тиоцианатами Zn и Cd может помочь пониманию особенностей химического состава и строения тиоцианатных полимеров металлов.

Мы исследовали взаимодействие тиоцианата кадмия с 2-(метиламино)пиридином (**2-Мар**), в котором в положении 2 находится группа

NHCH_3 . Получен координационный полимер $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Мар})_3]_n$ (**I**), определена его структура и изучены фотолуминесцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нового соединения использовали $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99%), 2-(метиламино)пиридин (99%), NH_4NCS (“х. ч.”) и этанол (96%).

ИК-спектр твердого образца регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Синтез I. Раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.95 г, 3.1 ммоль) в 6 мл этанола нагревали до 35–40°C и добавляли при перемешивании раствор 2-Мар (0.33 г, 3.1 ммоль) в 4 мл этанола. Выпавший в результате реакции осадок не исследовали, а полученную суспензию сразу использовали для синтеза тиоцианатного комплекса. Для этого раствор NH_4NCS (0.47 г, 6.2 ммоль) в 5 мл этанола нагревали до 35–40°C и постепенно добавляли при перемешивании к суспензии. Через 10 мин после полного растворения твердой фазы полученный прозрачный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут в условиях медленного испарения растворителя. Выделившиеся призматические кристаллы отделяли декантацией, промывали этанолом и высушивали на воздухе. По данным элементного анализа кристаллы отвечали комплексу кадмия состава $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Мар})_3]$. Выход 35%.

Найдено, %: N 17.33; C 33.64; H 2.75; S 15.31.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{Cd}_2$

вычислено, %: N 17.86; C 33.67; H 3.08; S 16.31.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3415 сл. ($\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H}(\text{NH}_2))$), 3351 сл ($\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$), 2993 о.сл, 2927 о.сл, 2857 о.сл. и 2817 о.сл. ($\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{H})$), 2124 ср, 2095 с и 2072 с ($\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$), 1664 сл ($\delta(\text{N}-\text{H})$), 1611 с ($\nu(\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C})$), 1571 с и 1527 ср ($\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$), 1460 с, 1448 с ($\nu(\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C})$), 1419 с, 1335 ср, 1288 с ($\delta(\text{C}-\text{H})$), 1165 ср и 1073 сл ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 994 сл, 927 о.сл ($\delta(\text{C}-\text{H})$), 763 с, 738 ср, 637 сл, 508 ср.

РСА монокристалла соединения **I** выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II (CD-детектор, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [18]. Введена полуэмпирическая поправка

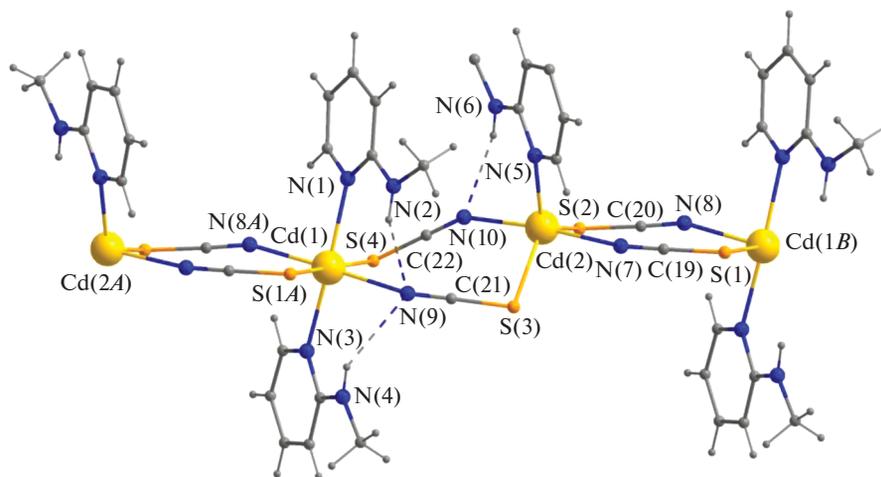


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки координационного соединения $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$. Коды симметрии: (A) $x, -1 + y, z$; (B) $x, 1 + y, z$.

на поглощение [19]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Учтено разупорядочение одной из координированных молекул 2-Мар по двум позициям с заселенностями 0.715(3) и 0.285(3) с использованием функций ограничения DFIX и FLAT. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2014 [20]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I: $M = 781.55$, размер бесцветного кристалла $0.20 \times 0.10 \times 0.07$ мм, $T = 150(2)$ К, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.87830(10)$, $b = 11.4684(2)$, $c = 15.8755(3)$ Å, $\alpha = 105.7300(10)^\circ$, $\beta = 101.1300(10)^\circ$, $\gamma = 103.6360(10)^\circ$, $V = 1453.88(4)$ Å³, $Z = 2$, ρ (выч.) = 1.785 г/см³, μ_{Mo} = 1.782 мм⁻¹, $\theta = 1.93^\circ - 30.57^\circ$, $-11 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$. Всего 18167 отражений, независимых 8834, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 7613, $R_{\text{int}} = 0.023$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.600/0.746$, $S = 0.957$, $R_1 = 0.0497$, $wR_2 = 0.0928$ (для всех данных), $R_1 = 0.0407$, $wR_2 = 0.0883$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -1.210/2.101$ e Å⁻³.

Полный набор рентгеноструктурного эксперимента для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ 1917586; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА мелкокристаллического образца I выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на от-

ражение. Спектры возбуждения и эмиссии твердых образцов $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$ регистрировались при комнатной температуре в видимом диапазоне спектра с использованием спектрометра Perkin-Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационное соединение I представляет собой 1D-координационный полимер. Элементарное звено полимера – биядерный фрагмент $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$, в котором атомы Cd связаны NCS-мостиками (Cd...Cd 5.877, Cd–N 2.321(3), 2.326(3), Cd–S 2.5814(9), 2.7016(11) Å) (рис. 1). Фазовая чистота образца подтверждена методом РФА (рис. 2). Между собой биядерные фрагменты связаны в цепочку парами μ -NCS-мостиков (Cd...Cd 5.704, Cd–N 2.331(3), 2.366(3), Cd–S 2.5965(10), 2.7379(11) Å). Атом Cd(1) достраивает свое окружение (CdS₂N₄) до октаэдрического координацией по апикальным положениям двумя пиридиновыми атомами молекул 2-Мар (Cd–N 2.366(3), 2.375(3) Å). Координационное окружение атома Cd(2) (CdS₂N₃) – тригональная бипирамида ($\tau = 0.79$) [20] и дополнено пиридиновым атомом азота молекулы 2-Мар (Cd–N 2.266(3) Å). Некоординированные атомы азота NH-групп участвуют во внутривещных Н-связях с атомами азота NCS-групп (NH...N) 3.071–3.173 Å, углы N–H...N 131°–150° (рис. 1). Эти данные сравнимы с результатами для комплекса Cd(Hpz)₂(NCS)₂, в котором NH-группа также находится в положении 2 к координированному атому N (NH...N 3.150 Å, углы NHN 131°)

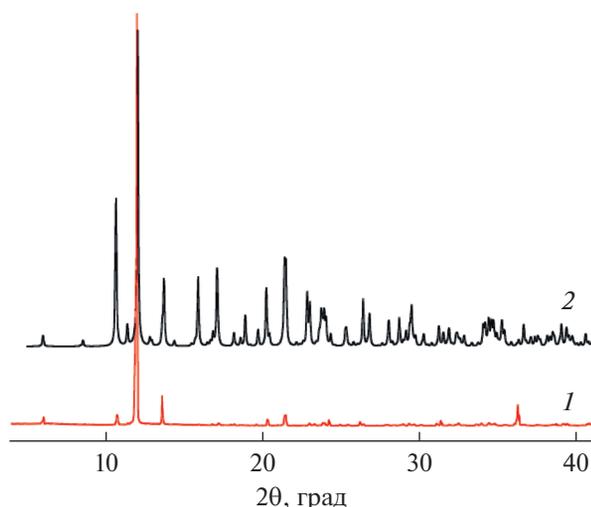


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$ (1 – эксперимент, 2 – расчетная диффрактограмма, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$).

[21]. Основные длины связей и углов в соединении I приведены в табл. 1.

Полученный координационный полимер I имеет необычную структуру, включающую одновременно 5- и 6-координационные ионы кадмия. Как видно, уменьшение соотношения Cd : L с 1 : 2 до 1 : 1.5 приводит к заметной структурной перестройке. У 6-координационного иона кадмия имеется четыре мостиковых NCS-группы, координирующие ион кадмия атомами N и S с *транс*-расположением одноименных атомов. Две *транс*-позиции в октаэдре занимают пиридиновые атомы азота. В 5-координационном фрагменте ион кад-

мия также имеет четыре мостиковые NCS-группы, однако только атомы азота находятся в *транс*-позиции, а угол SCdS имеет величину 126° . Расстояния Cd–N(NCS) в октаэдре 2.326–2.366 Å, а в 5-координационном фрагменте эти значения имеют близкие величины 2.32–2.331 Å. В тригональной бипирамиде экваториальную плоскость занимают два мостиковых атома S(NCS) и атом N(2-Mar), в апикальных позициях находятся атомы N мостиковых NCS-групп. Расстояния Cd–S в октаэдрическом фрагменте равны 2.7016 и 2.7379 Å, а в тригональной бипирамиде они значительно короче (Cd–S 2.581 и 2.596 Å). В [11] при анализе строения изомеров $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2]$ было отмечено, что в одном из них наблюдается разворот пиридиновых колец относительно друг друга. В нашем соединении такого эффекта не обнаружено, что, по-видимому, связано с образованием Н-связей N–H \cdots N, стабилизирующих структуру.

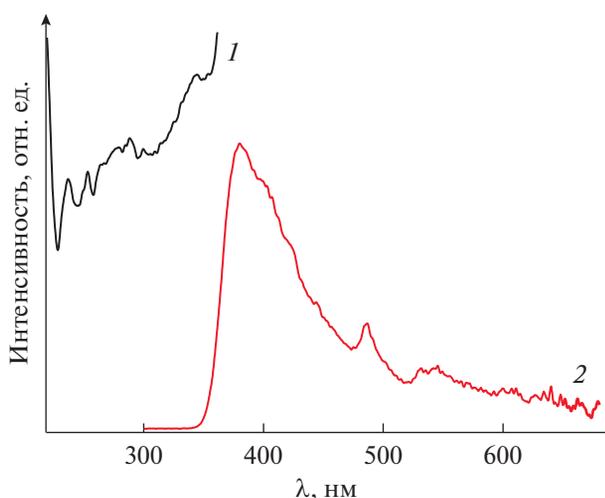


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$ (1)) и эмиссии ($\lambda_{\text{эм}} = 290$) твердых образцов $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$ при комнатной температуре.

Исследования люминесцентных свойств твердого $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(2\text{-Mar})_3]$ при комнатной температуре показали, что спектр возбуждения при длине волны 380 нм имеет полосы 237, 253, 279, 290 и 345 нм (рис. 3). В спектре эмиссии при длине волны возбуждения 290 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 380 нм и плечами при 398, 420 и 444 нм и полосы меньшей интенсивности при 487, 530 и 546 нм. Согласно данным [5], координационные соединения кадмия с пиридиновыми лигандами показывают интенсивную флуоресценцию, обычно связываемую с $n\text{-}\pi$ -переходами ароматического кольца органического лиганда при его координации к иону кадмия.

Таблица 1. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Cd(1)–N(8)	2.326(3)	N(8)Cd(1)N(9)	178.45(14)
Cd(1)–N(9)	2.366(3)	N(8)Cd(1)N(3)	84.06(14)
Cd(1)–N(3)	2.366(3)	N(9)Cd(1)N(3)	94.74(14)
Cd(1)–N(1)	2.375(3)	N(8)Cd(1)N(1)	88.46(14)
Cd(1)–N(3X)*	2.403(7)	N(9)Cd(1)N(1)	92.91(13)
Cd(1)–S(1)	2.7016(11)	N(3)Cd(1)N(1)	165.95(11)
Cd(1)–S(4)	2.7379(11)	N(8)Cd(1)N(3)	105.4(2)
Cd(2)–N(5)	2.266(3)	N(9)Cd(1)N(3X)	73.1(2)
Cd(2)–N(7)	2.321(3)	N(1)Cd(1)N(3X)	164.3(2)
Cd(2)–N(10)	2.331(3)	N(8)Cd(1)S(1)	92.46(8)
Cd(2)–S(2)	2.5814(9)	N(9)Cd(1)S(1)	86.77(9)
Cd(2)–S(3)	2.5965(10)	N(3)Cd(1)S(1)	99.38(9)
N(1)–C(1)	1.341(5)	N(1)Cd(1)S(1)	92.79(8)
N(1)–C(5)	1.349(5)	N(3A)Cd(1)S(1)	79.7(2)
N(2)–C(1)	1.362(6)	N(8)Cd(1)S(4A)**	90.91(8)
N(2)–C(6)	1.447(6)	N(9)Cd(1)S(4A)	89.89(9)
N(3)–C(11)	1.370(5)	N(3)Cd(1)S(4A)	82.16(8)
N(3)–C(7)	1.371(5)	N(1)Cd(1)S(4A)	86.09(8)
N(4)–C(7)	1.348(5)	N(3A)Cd(1)S(4A)	100.6(2)
N(4)–C(11)	1.424(7)	S(1)Cd(1)S(4)	176.42(3)
N(3A)–C(11X)	1.386(7)	N(5)Cd(2)N(7)	90.66(11)
N(3A)–C(7X)	1.384(7)	N(5)Cd(2)N(10)	95.52(11)
N(4A)–C(7X)	1.350(8)	N(7)Cd(2)N(10)	173.80(12)
N(4A)–C(12X)	1.34(3)	N(5)Cd(2)S(2)	124.34(7)
N(5)–C(17)	1.353(4)	N(7)Cd(2)S(2)	92.55(8)
N(5)–C(13)	1.361(4)	N(10)Cd(2)S(2)	84.40(8)
N(6)–C(13)	1.350(5)	N(5)Cd(2)S(3B)***	108.93(7)
N(6)–C(18)	1.453(5)	N(7)Cd(2)S(3B)	82.39(9)
N(7)–C(19)	1.150(4)	N(10)Cd(2)S(3B)	95.08(8)
N(8)–C(20)	1.159(5)	S(2)Cd(2)(3B)	126.57(4)
N(9)–C(21)	1.151(5)	C(19)S(1)Cd(1)	98.83(13)
N(10)–C(22)	1.153(4)	C(20)S(2)Cd(2)	100.34(13)
C(19)–S(1)	1.641(3)	C(21)S(3)Cd(2B)	100.05(12)
C(20)–S(2)	1.644(4)	C(22)S(4)Cd(1A)	94.96(12)
C(21)–S(3)	1.643(3)	N(7)C(19)S(1)	178.8(4)
C(22)–S(4)	1.635(4)	N(8)C(20)S(2)	177.8(4)
		N(9)C(21)S(3)	178.6(3)
		N(10)C(22)S(4)	179.5(3)

* Индекс X обозначает атомы разупорядоченной формы молекулы 2-Мар.

** Индекс A обозначает атомы с симметрией $x, y - 1, z$.*** Индекс B обозначает атомы с симметрией $x, y + 1, z$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, элементный и спектральный анализы выполнены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по исследованию комплексных соединений выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu X., Chen R., Sun Q. *et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 3259.
2. Wang T.-G., Li S., Yu J.-H., Xu J.-Q. // Solid State Sciences. 2015. V. 41. P. 25.
3. Zhang H., Wang X., Zhang K., Teo B.K. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 183. P. 157.
4. Palion-Gazda J., Gryca I., Maron A., Machura B. // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 109.
5. Chattopadhyay T., Banerjee S., Bana K.S. *et al.* // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 2452.
6. Wang R.-J., Hu Q.-S., Yu J.-H., Xu J.Q. // Polyhedron. 2017. V. 128. P. 160.
7. Banerjee S., Wu B., Sascahn P.-G. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 535.
8. Saber M.R., Abu-Youssef M.A.M., Goher M.A.S. *et al.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1008. P. 17.
9. Wohler S., Jess I., Nather C. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 407. P. 243.
10. Wohler S., Jess I., Nather C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 385.
11. Newmann T., Jess I., Nather C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. P. 622.
12. Wohler S., Boeckmann J., Jess I., Nather C. // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. № 17. P. 5412.
13. Zhou W.-W., Zhao W., Wei B. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 386. P. 17.
14. Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1198.
15. Jin Q.-H., Sun J.-J., Wu J.-Q. *et al.* // J. Chem. Crystallogr. 2010. V. 40. P. 310.
16. Tai X.S., Feng Y.-M. // Z. Kristallogr. NCS. 2008. V. 223. P. 39.
17. Seth S.K. // CrystEngCommun. 2013. V. 15. P. 1772.
18. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
19. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
21. da Silva P.B., Frem R.C.G., Netto A.V.G. *et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 235.