УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+547.7+547.8+579.8

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

# 1D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Gd(III) И Sm(III) С 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2022 г. М. А. Уварова<sup>1</sup>, И. А. Луценко<sup>1, \*</sup>, М. Е. Никифорова<sup>1</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>2</sup>, П. В. Примаков<sup>2</sup>, А. В. Хорошилов<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия \*e-mail: irinalu05@rambler.ru Поступила в редакцию 26.01.2022 г. После доработки 30.01.2022 г. Принята к публикации 02.02.2022 г.

Синтезированы новые координационные полимеры с ионами лантанидов состава  $[Ln(Fur)_3 - (H_2O)_x]_n \cdot Solv (Ln = Gd (I), Sm (II); Fur = анион 2-фуранкарбоновой кислоты; <math>x = 2$  (I), 3 (II); Solv = MeCN (I)). Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC No 2130014 (I), 2130015 (II)). Координационное окружение комплексообразователей (LnO<sub>8</sub>) соответствует искаженной квадратной антипризме (I) или искаженному треугольному додекаэдру (II). Комплексы I и II представляют собой полимерные цепочки, в которых анионы Fur<sup>-</sup> выполняют мостиковую функцию. Стабилизация кристаллической решетки осуществляется внутрии и межмолекулярными водородными связями между координированными молекулами воды, анионами кислоты и сольватными молекулами. Изучение термического поведения I методом синхронного термического анализа в атмосфере аргона показало невысокую стабильность комплекса – его разложение начинается при 69°C; деструкция органической части протекает постепенно, без ярко выраженных тепловых эффектов. Финальным продуктом термораспада, по данным электронно-дисперсионной спектроскопии, является оксид гадолиния(III).

*Ключевые слова:* комплексы редкоземельных элементов, гадолиний(III), самарий(III), 2-фуранкарбоновая кислота, кристаллическая структура, координационный полимер, синхронный термический анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22080072

Карбоксилаты лантанидов привлекают внимание исследователей благодаря уникальным координационным возможностям ионов Ln(III) формировать структуры различной размерности и ядерности. Помимо магнитных и оптических характеристик, которыми обладают комплексы с катионами лантанидов [1–4], в последние годы возрос интерес к поиску зондов на их основе (например, люминесцентные температурные датчики в ранней диагностике воспалительных процессов, включая онкологические) [5-7]. Такое явление основано на том, что при протекании патологических процессов в тканях наблюдаются значительные колебания температур, которые фиксируются с помощью разнообразных тепловизоров [8-10]. Однако при весьма серьезной востребованности новых детальных исследований физических и других характеристик известных комплексов лантанидов одной из основных проблематик остается направленная сборка молекул с ионами лантанидов, обладающих определенным составом и строением, поскольку, как известно, молекулярное (или кристаллическое) строение зачастую определяет свойства и объективные характеристики подобных объектов.

В своих исследованиях в качестве источника карбоксилатного аниона мы используем 2-фуранкарбоновую кислоту, поскольку полученные на ее основе комплексы Tb(III), Dy(III), La(III) и Eu(III) способны проявлять интересные магнитные и люминесцентные свойства [11–14]. Однако в отличие от предлагаемых синтетических подходов в [13, 14], где исходными реагентами служат нитраты или хлориды Ln (значительно усложняется процесс обмена анионов, а также неполная их замена в случае с нитратами), в представляемой работе

используются органические соли (ацетат/пивалат) или карбонат, облегчающие протекание ионного обмена (в силу близкой их кислотности). Кроме этого, комплексы *d*-металлов с пирослизевой кислотой, а также при участии N-донорных лигандов обусловливают противомикобактериальную активность *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis* [15–20], а также обладают антиканцерогенными свойствами против SCOV-3 (аденокарцинома яичника) [21].

Цель настоящего исследования заключается в разработке методик синтеза комплексов гадолиния(III) и самария(III) с фуроат-анионами, изучении условий их образования, структуры и термических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных реактивов: 2-фуранкарбоновая кислота (98%, Acros), ацетат гадолиния гидрат (95%, Acros), карбонат самария тетрагидрат (х.ч., ЗАО "Мосректив"), ацетонитрил (ос.ч., Химмед). Пивалат гадолиния [Gd<sub>2</sub>(Piv)<sub>6</sub>(HPiv)<sub>7</sub>] получали по известной методике [22].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИКспектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Термическое поведение I изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10°С/мин до 500°С. Масса навески 4.96 мг. Точность измерения температуры  $\pm 0.7^{\circ}$ С, изменения массы  $\pm 1 \times 10^{-2}$  мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа CarlZeissNVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 и 20 кВ соответственно. Увеличение составило ×250.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) остаточного вещества I после термолиза были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra с использованием монохроматического Al $K_{\alpha}$ -излучения мощностью, не превышающей 180 Вт. Для компенсации заряда на поверхности образцов использовали пушку низкоэнергетических электронов. Разложение спектров на компоненты проводили по программе Kratos Analytical. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой. Измерения проводили не менее двух раз при давлении ~10<sup>-9</sup> Торр. Спектры снимали как при температуре жидкого азота, так и при комнатной.

Синтез [Gd(Fur)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>*n*</sub> · MeCN (I). *Метод 1.* К суспензии Gd(OAc)<sub>2</sub> ·  $3H_2O$  (0.2 г, 0.5 ммоль) в 20 мл ацетонитрила добавляли HFur (0.18 г, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 90 мин при 80°С. Полученный раствор выдерживали сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся при этом бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.22 г (78%).

*Метод 2.* К суспензии  $[Gd_2(Piv)_6(HPiv)_7]$  (0.4 г, 0.25 ммоль) в 20 мл ацетонитрила добавляли Hfur (0.18 г, 1.5 ммоль) и перемешивали в течении 30 мин при комнатной температуре. Полученный раствор выдерживали сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся при этом бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.2 г (70%).

| Найдено, %:  | C 36.02; | H 2.85; | N 2.53. |
|--|----------|---------|---------|
| Для С <sub>17</sub> Н <sub>16</sub> NO <sub>11</sub> С | Gd (I)   |         |         |
| вычислено, %:  | C 35.98; | H 2.84; | N 2.47. |

ИК (v, см<sup>-1</sup>): 3142 сл, 2990 сл, 1623 сл, 1582 ср, 1540 с, 1472 с, 1419 с, 1373 с, 1233 ср, 1197 с, 1143 сл, 1078 сл, 934 сл, 884 с, 804 сл, 782 с, 754 с, 638 сл, 614 ср, 593 ср, 517 сл, 454 с.

Синтез  $[Sm(Fur)_3(H_2O)_3]_n$  (II). К навескам  $Sm_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$  (0.18 г, 0.33 ммоль) и HFur (0.22 г, 2 ммоль) приливали 30 мл дистиллированной воды, реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 80°С. Раствор отфильтровывали от осадка и оставили на испарение при комнатной температуре. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.27 г (76%).

| Найдено, %:   | C 32.17; | H 2.84. |
|---|----------|---------|
| Для C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>12</sub> Sm (II) |          |         |
| вычислено, %:   | C 33.51; | H 2.81. |

ИК (v, см<sup>-1</sup>): 3550 ср, 3417 сл, 3119 сл, 2942 сл, 2822 сл, 1582 с, 1543 о.с, 1471 о.с, 1412 о.с, 1364 о.с,

| Π   | Значение  |  |  |
|---|---|--|--|
| Параметры   | Ι   | II   |  |
| Брутто-формула  | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>11</sub> Gd | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>12</sub> Sm |  |
| Μ   | 567.56  | 537.62   |  |
| Сингония  | Триклинная  | Моноклинная  |  |
| Пр. группа  | $P\overline{1}$                                     | $P2_1/c$   |  |
| <i>a</i> , Å  | 9.5791(8)   | 11.4452(14)  |  |
| b, Å  | 10.9217(9)  | 16.052(2)  |  |
| <i>c</i> , Å  | 11.1679(9)  | 10.1837(12)  |  |
| α, град   | 75.800(2)   | 90   |  |
| β, град   | 69.716(2)   | 106.613(2)   |  |
| ү, град   | 73.356(2)   | 90   |  |
| $V, Å^3$  | 1036.06(15)   | 1792.8(4)  |  |
| Ζ   | 2   | 4  |  |
| ρ(выч.), g см <sup>3</sup>                                | 1.819   | 1.992  |  |
| $\mu(MoK_{\alpha}), cM^{-1}$                              | 32.59   | 33.40  |  |
| 2θ <sub>max</sub> , град                                  | 52  | 60   |  |
| F(000)  | 554   | 1052   |  |
| R <sub>int</sub>  | 0.0445  | 0.0933   |  |
| Количество отражений                                      | 10121   | 15555  |  |
| Независимых отражений                                     | 4065  | 5265   |  |
| Наблюдаемые отражения с $I > 2\sigma(I)$                  | 3546  | 3328   |  |
| Параметров  | 272   | 266  |  |
| GOOF  | 1.000   | 0.955  |  |
| $R_1, wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$                            | 0.0355, 0.0815                                      | 0.0481, 0.0971                                     |  |
| $\Delta \rho_{\rm max} / \rho_{\rm min}, e / {\rm \AA}^3$ | 1.638/-1.264  | 2.133/-2.227                                       |  |

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

1232 ср, 1195 с, 1138 ср, 1077 ср, 1010 с, 934 ср, 884 ср, 849 сл, 756 с, 656 ср, 607 ср, 587 ср, 542 с, 444 с.

РСА соединений I и II проведен при 120 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор, ССD-детектор). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [23] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [24] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединений I и II приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2130014 (I) и 2130015 (II); deposit@ccdc.cam.uk). Анализ геометрии ближайшего координационного окружения ато-

мов металлов выполнен при помощи программы SHAPE 2.1 [25].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе обменной реакции водного ацетата гадолиния с 3 молями 2-фуранкарбоновой кислоты в ацетонитриле (80°С, 90 мин) происходит полный обмен анионами и формирование комплекса  $[Gd(Fur)_3(H_2O)_2]_n \cdot MeCN$  (I). Использование в качестве исходного реагента пивалата гадолиния  $[Gd(Piv)_3(HPiv)_6] \cdot 3H_2O$  (Piv<sup>-</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) и проведение реакции при комнатной температуре также приводит к образованию I. Использование в качестве стартового вещества Sm<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> сопровождается формированием [Sm(Fur)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (II).

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования I (рис. 1), кристаллизующийся в триклинной пространственной группе  $P\overline{1}$ , представляет собой 1D-координационный полимер



**Рис. 1.** Фрагмент полимерной цепочки I. Показаны только атомы водорода молекул воды; неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний (p = 50%); нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки. Здесь и далее пунктирными линиями изображены водородные связи.

(рис. 2). Его независимая часть содержит один атом Gd, две координированные к нему молекулы воды и три карбоксилатные группы (табл. 2), один из которых выполняет роль хелатирующего лиганда, а два оставшихся — мостиковую. В результате комплексообразователь оказывается связан с пятью карбоксилатными группами, достраивающими его координационное окружение до искаженной квадратной антипризмы (GdO<sub>8</sub>) (рис. 1). Полученные таким образом координационносвязанные цепи вдоль кристаллографической оси а дополнительно стабилизированы водородными связями (О...О 2.714(6) и 2.768(6) Å, ОНО 172.1(1)° и 172.5(2)°) между двумя симметрически независимыми молекулами воды и Fur-анионом, координированному к иону металла по хелатному типу (рис. 2). Обе молекулы воды также участвуют в образовании водородных связей (О... N 2.989(6) и 3.088(8) Å, OHN 149.5(3)° и 153.3(3)°) с сольватной молекулой ацетонитрила.

Соединение II (рис. 3), кристаллизующееся в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ ,

Таблица 2. Основные длины связей (Å) соединений I и II

| Длина связей, Å        | I (Gd)             | II (Sm)            |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| Ln–O(Fur)              | 2.293(4)-2.512(4)  | 2.309(4)-2.444(5)  |
| Ln–O(H <sub>2</sub> O) | 2.426(4)-2.480(3)  | 2.413(4)-2.538(5)  |
| LnLn                   | 4.751(6), 4.943(6) | 4.998(7), 5.211(8) |



Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки І.

так же, как и I, является 1D-координационным полимером (рис. 4). В отличие от I независимая часть в II содержит координированные к атому Sm три молекулы воды; одна из трех связанных с ним карбоксилатных групп выполняет роль терминального лиганда, остальные являются мостиковыми (табл. 2). В результате координационное окружение самария (SmO<sub>8</sub>), образованное тремя молекулами воды и пятью Fur-анионами, имеет вил искаженного треугольного лолекаэдра (рис. 3). Как и в случае соединения I, полученные за счет координации с четырьмя мостиковыми лигандами бесконечные цепи вдоль кристаллографической оси с (рис. 4) дополнительно стабилизированы водородными связями между двумя симметрически-независимыми молекулами воды (О...О 2.812(6) Å, ОНО 172.9(3)°) и между обсуждаемыми молекулами воды и анионом фурановой кислоты (О...О 2.642(6) и 3.182(8) Å, ОНО 162.4(3)° и 172.4(3)°) в роли терминального лиганда. Последний также участвует в образовании водородных связей (О...О 2.775(7) и 2.855(7) Å, ОНО 155.1(3)° и 163.3(3)°) с двумя молекулами воды соседних цепей 1D-координационного полимера, что приводит к формированию в кристалле II водородно-связанных слоев, перпендикулярных кристаллографической оси а.

Термическое поведение I было исследовано методом СТА в инертной атмосфере. Первые признаки потери массы начинаются при 69°С и соответствуют элиминированию двух координированных молекул воды ( $m_{3\kappaсп/теор} = 6.4/6.3\%$ ) (рис. 5, кривая *I*). На кривой ДСК этому эффекту соответствует интенсивный эндотермический пик с экстремумом 96°С (рис. 5, кривая *2*). В целом термолиз органической части комплекса, включающий процесс декарбоксилирования и



**Рис. 3.** Фрагмент полимерной цепочки II. Показаны только атомы водорода молекул воды; неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний (p = 50%), а нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки.

деструкцию фуранового фрагмента, протекает постепенно без ярко выраженных тепловых эффектов и достигает максимальной скорости в интервале 404–461°С. На кривой ДСК присутствует экзотермический эффект с экстремумом 443°С (рис. 5, кривая 2). Финальная масса соответствует образованию Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m_{эксп/теор} = 61/63\%$ ). Качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 6). Энергодисперсионной спектр включает пики от атомов кислорода и гадолиния (рис. 6б). Таким образом, синтезированы два 1D-координационных полимера, в которых катион лантаноида координирует по три аниона Fur<sup>–</sup>, выполняющих как хелатную, так и мостиковую функции, молекулы воды, формируя координационное число атома лантанида, равное 8. Формирование надмолекулярного уровня комплексов происходит за счет многочисленных внутри- и межмолекулярных водородных связей, объединяющих координационные цепи в единый полимерный мотив. Исследование термических свойств I показало относительно невысокую стабильность соединения, поскольку дегидратация координированных молекул воды начинается уже при 69°С. Финаль-



Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки II.



Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для соединения I.



**Рис. 6.** Фотография микроморфологии (×250) (а) и энергодисперсионный спектр (б) финального продукта термолиза I (высокоинтенсивный пик от углерода на спектре соответствует материалу подложки).

ным продуктом по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии является оксид гадолиния(III).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Элементный анализ, ИК-спектроскопия, СТА, фотографии микроморфологии и энергодисперсионные спектры выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Peters J.A., Nieuwenhuizen M.S., Raber D.J. // J. Magn. Reson. 1985. V. 65. P. 417.
- 2. *Piguet C., Geraldes C.F.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.
- 3. Чеботарь И.В., Новиков И.А., Суббот А.М., Маянский Н.А. // Современные технологии в медицине. 2017. Т. 9. С. 23.
- 4. Wang Y., Li X., Wang T. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 969.
- 5. *Babailov S.* // Sensors Actuators. B. 2017. V. 251. P. 108.
- Koehler J., Meiler J. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2011. V. 59. P. 360.

- Peters J.A., Sinnema A., Kieboom P.G., Bekkum H. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 12.
- 8. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. 1200 с.
- Makota H., Gomi T. // Radiol. Contrast Ag. Radiopharm. 2015. V. 37. P. 583.
- 10. *Крылов В.В., Дроздовский Б.Я., Цыб А.Ф. //* Успехи современного естествознания. 2003. № 10. С. 73.
- 11. *Bartolomé E., Bartolomé J., Arauzo A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 5286.
- Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I. et al. // J. Luminesc. 2021. V. 238. P. 118305.
- Li X., Jin L., Lu S. et al. // J. Mol. Struct. 2002. V. 604. P. 65.
- 14. Yin M., Sun J. // J. Alloy. Comp. 2004. V. 381. P. 50.
- Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 46. № 6. С. 366 (Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin М.А. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 411). https://doi.org/10.31857/S0132344X20060055
- Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 46. № 12. С. 715 (Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. //

Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 787). https://doi.org/10.1134/S1070328420120040

- 17. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837.
- Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 463.
- Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115241.
- Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 5173.
- Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенскова К.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 2. С. 83 (Lutsenko I.A., Nikiforova М.Е., Kosheskova К.А. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. Р. 879). https://doi.org/10.31857/S0132344X22020049
- 22. Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 1463.
- 23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Jordi C., Eliseo R., Santiago A. // Organometal. 2005. V. 24. P. 1556.