

УДК 541.49;548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
СОЛЬВАТА БИС(ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА)МЕДИ(II) С АЦЕТОНОМ**

© 2008 П.А. Стабников^{1*}, Г.И. Жаркова¹, А.И. Смоленцев¹, Э.А. Украинцева¹,
Д.В. Солдатов²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Университет Гуэлфа, Химический факультет, Онтарио, Канада

Статья поступила 10 апреля 2008 г.

В работе впервые выделен и охарактеризован сольват $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \times (\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$. По результатам РСА (дифрактометр X8 APEX BRUKER, излучение MoK_{α} , $T = 150$ К) он кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 8,9940(4)$, $b = 22,3966(11)$, $c = 8,1884(3)$ Å, $\beta = 92,705(2)$ °, $V = 1647,59(12)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,725$ г/см³, конечный $R = 0,0272$. Структура молекулярная. В экваториальной плоскости атом Cu(II) окружен четырьмя атомами кислорода двух хелатных лигантов $\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3$; расстояния Cu—O 1,927–1,937 Å, углы O—Cu—O 86,18–93,30° и 170,18–175,67°. Квадратная координация Cu дополняется до квадратно-пирамидальной атомом кислорода молекулы ацетона, играющей роль аксиального лиганда; Cu—O_{ацетон} 2,342 Å, O—Cu—O_{ацетон} 89,66–100,11°. В изученном соединении разупорядочение одного из хелатных лигантов подразумевает сосуществование в кристалле молекул в *цикло*- и *транс*-конфигурациях в соотношении 54,6:45,4. На воздухе сольват быстро разлагается с отщеплением ацетона, а в замкнутом объеме плавится около 313 К. Статическим мембранным методом изучена температурная зависимость равновесного давления паров ацетона над комплексом, из которой рассчитаны термодинамические характеристики процесса его диссоциации $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_{\text{тв}} = [\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]_{\text{тв}} + \text{CH}_3\text{COCH}_3_{\text{газ}}$: $\Delta H_{\text{cp}}^0 = 49,6(3)$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{cp}}^0 = 152(1)$ Дж/(моль·К), $\Delta G_{298}^0 = 4,30(2)$ кДж/моль.

Ключевые слова: медь(II), β-дикетонаты, ацетон, *цикло*–*транс*-изомерия, кристаллическая структура, слабые взаимодействия, давление паров.

ВВЕДЕНИЕ

Бис-хелатные комплексы металлов с β-дикетонатными лигандами вызывают интерес исследователей в разных областях современной химии, например, как летучие прекурсоры для нанесения металлических покрытий методом MOCVD [1] или как структурные элементы для создания пористых и супрамолекулярных материалов [2, 3]. Ранее нами был изучен бис(трифторацетилакетонат)меди(II) $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$, который образует две полиморфные модификации [4]. При кристаллизации его из ацетона вырастают кристаллы, содержащие дополнительно один моль этого растворителя $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$, на воздухе они быстро разлагаются с высвобождением ацетона в газовую фазу.

В данной работе нами исследованы кристаллическая структура сольвата и его термодинамическая стабильность. Одной из задач было проследить, как изменяются молекулярная структура исходного комплекса (стереоконфигурация, геометрия координационного окружения)

* E-mail: stabnik@che.nsk.su

и упаковка молекул в кристалле при дополнительной координации к центральному атому молекулы растворителя. Кроме того, важно было установить, насколькоочно прочно удерживается ацетон в кристаллической фазе сольвата. Ранее нами было получено количественное термодинамическое описание стабильности соединения включения $[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2] \cdot 2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ (DBM — дифенилметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOC}_6\text{H}_5^-$; Py — пиридин), в котором молекулы ацетона играют роль гостя и удерживаются в структуре только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [5]. Представлялось интересным сравнение прочности связывания ацетона в качестве лиганда и в качестве гостя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ. Бис(трифторацетилацетонат)меди(II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ получен по стандартной методике [6] в водно-спиртовой среде при слиянии эквимолекулярных растворов хлорида меди и лиганда,нейтрализованного NaOH . Выпавший осадок серо-фиолетового цвета отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали в системе толуол—гептан. Заключительную очистку проводили сублимацией в вакуумной градиентной печи ($P = 10^{-2}$ Торр, $T = 453$ К). Химический анализ, проведенный на приборе Carlo-Erba 1106 (Италия), показал (найдено/рассчитано, мас.%): С 32,6/32,5, Н 2,1/2,2 и F 30,7/30,8.

Кристаллы сольвата выращивали из раствора бис(трифторацетилацетоната)меди(II) в ацетоне путем медленного испарения последнего при комнатной или пониженной температуре. Получены хорошо ограненные темно-синие кристаллы в виде пластин ромбической формы. Предварительный гравиметрический анализ показал, что в сольвате на одну молекулу комплекса меди приходится одна молекула ацетона: $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$. В закрытом сосуде сольват устойчив, на воздухе быстро разлагается, теряя ацетон.

Рентгеноструктурный анализ. Отобранный кристалл сольвата $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \times (\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ был сразу охлажден до температуры 150(2) К, при которой велось дальнейшее исследование. РСА проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, с использованием излучения MoK_{α} ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры следующие: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuF}_6\text{O}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $M = 427,78$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 8,9940(4)$, $b = 22,3966(11)$, $c = 8,1884(3)$ Å, $\beta = 92,705(2)^\circ$, $V = 1647,59(12)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,725$ г/см³, $\mu = 1,410$ мм⁻¹, размеры кристалла 0,26×0,24×0,22 мм. Всего измерено 12580 отражений в области съемки θ от 1,82 до 27,51° ($-10 \leq h \leq 11$, $-29 \leq k \leq 28$, $-8 \leq l \leq 10$), число уточняемых параметров 257. Окончательные значения R-факторов: $R_1 = 0,0272$, $wR_2 = 0,0756$ для 3410 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$) рефлексов и $R_1 = 0,0307$, $wR_2 = 0,0767$ для всех 3774 независимых рефлексов, значение S-фактора по F^2 1,087. Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [7]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [7]. Атомы водорода заданы геометрически. Кристаллоструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 684239 и могут быть получены по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

Давление паров. Давление паров ацетона измеряли статическим методом с использованием стеклянного мембранныго нуль-манометра ложечного типа. Чувствительность мембранны составляла ~0,1 Торр, точность термостатирования и измерения температуры 0,05 К. Подробное описание и схема установки даны в работе [8]. Образец сольвата массой ~1,5 г помещали в реакционный объем (~30 мл), который при охлаждении вакуумировали и затем герметично запаивали. Несмотря на высокие значения, равновесное давление паров ацетона в системе устанавливается довольно медленно: при температуре 289,6 К на это требуется 27 ч ($P = 74,7$ Торр), при 312,5 К — 4 ч ($P = 335,5$ Торр). Процесс является обратимым, однако после плавления и охлаждения до 291—292 К даже через 48 ч величина давления уменьшилась с 411

лишь до 137 Торр, а еще через четверо суток — до 122 вместо ~89 Торр, полученных первоначально. В связи с этим значения равновесного давления пара ацетона были получены при подходе к равновесию "снизу", т.е. при нагревании системы от комнатной температуры до заданной.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Описание структуры. Структура исследованного сольватата образована изолированными молекулами $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (рис. 1). Координационное окружение Cu(II) включает пять атомов кислорода, располагающихся в вершинах искаженной (вытянутой) тетрагональной пирамиды. В экваториальной плоскости атом меди окружен четырьмя атомами кислорода двух хелатных лигандов ($\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3$)⁻; расстояния Cu—O 1,927—1,937 Å, углы O—Cu—O 86,18—93,30° и 170,18—175,67°. Пятый аксиальный атом кислорода принадлежит молекуле ацетона, играющей роль дополнительного лиганда; Cu—O_{ацетон} 2,342 Å, O—Cu—O_{ацетон} 89,66—100,11°. Следует отметить, что в структуре несольватированного комплекса $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ расстояния Cu—O заметно короче (1,900—1,926 Å) [4] (так же как и в молекулах ацетилацетоната и гексафторацетилацетоната меди(II) [9—11]). Аналогичное удлинение экваториальных координационных связей наблюдалось при координации к комплексу бис(1,1,1-трифторм-5,5-диметилгексан-2,4-дионата)меди(II) молекулы этанола [12]. Таким образом, образование дополнительной координационной связи при присоединении ацетона должно компенсировать ослабление экваториальных связей Cu—O_{дикетон}.

В сольвате фрагмент $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ по строению близок к плоскому (без учета атомов F и H); среднее отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости составляет 0,094 Å, а диэдрический угол между β-дикетонатными фрагментами O(11)C(11)C(13)C(14)O(12) и O(21)C(21)C(23)C(24)O(22) составляет 14,3°. В кристаллической структуре наблюдается разупорядочение одного из β-дикетонатных лигандов молекулы, при котором заместители CF₃ и CH₃ меняются местами. Такое разупорядочение указывает на одновременное присутствие в кристалле *цис*- и *транс*-изомеров комплекса. Уточненные заселенности позиций 0,546(2) для *цис*-изомера и 0,454(2) для *транс*-изомера. Плоскость молекулы ацетона расположена под углом 98,2° по отношению к экваториальной плоскости комплекса, при этом угол C(1)—O(1)—Cu(1) равен 138,2°.

В структуре молекулы сольватата упаковываются с образованием димеров (рис. 2). Пирамидальная координация атома меди дополняется до октаэдрической (КЧ = 4 + 1 + 1) за счет атома Cu соседнего комплекса на расстоянии 3,327(2) Å. Взаимное расположение димеров представлено на рис. 3. Как указано в обзоре [13], подобные димеры являются одним из характерных структурных мотивов в кристаллах β-дикетонатов меди(II).

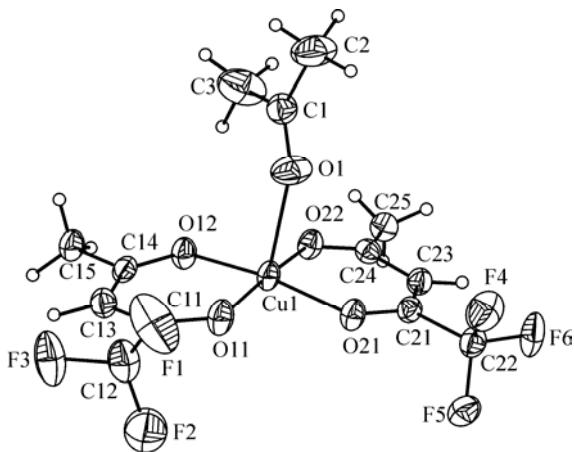


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (эллипсоиды 50%-й вероятности)

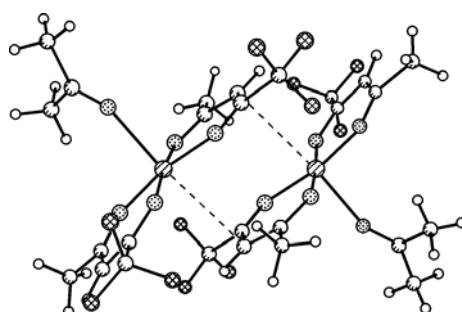


Рис. 2. Димерные молекулы в исследованном кристалле

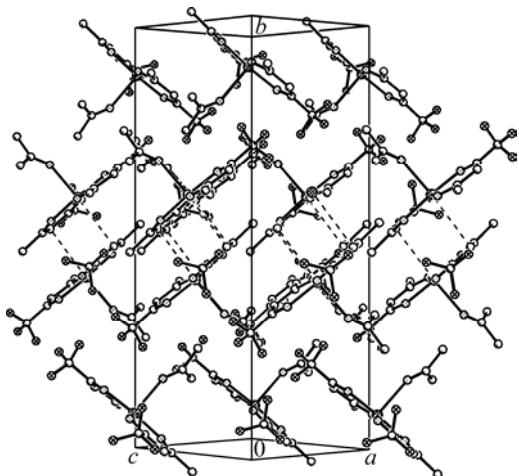


Рис. 3. Общий вид структуры $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ вдоль направления [101]. Атомы Н не показаны

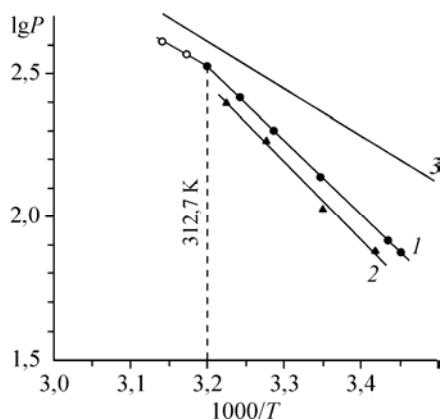
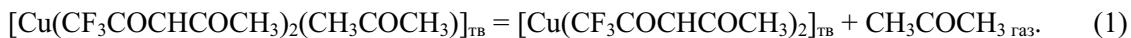


Рис. 4. Температурная зависимость равновесного давления ацетона (T , К; P , Торр) над образцом $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ (зависимость 1; черными кружками обозначены экспериментальные точки ниже температуры плавления сольваты, белыми — выше). Для сравнения приведены аналогичные зависимости для клатрата $[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2] \cdot 2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ [5] (зависимость 2; черные треугольники) и жидкого ацетона [15] (зависимость 3)

Термодинамическая стабильность. Температурная зависимость равновесного давления пара ацетона при диссоциации исследуемого сольваты изучена в интервале 289—318 К. Экспериментальные данные в координатах $\lg P - 1/T$ (здесь и далее: P , Торр.; T , К) представлены на рис. 4.

Температурная зависимость давления пара имеет излом при 312,7 К. Эта температура практически совпадает с началом эндотермического эффекта при нагревании запаянного образца сольваты и отвечает его плавлению. Ниже 312,7 К сольват диссоциирует с отщеплением ацетона в газовую фазу:

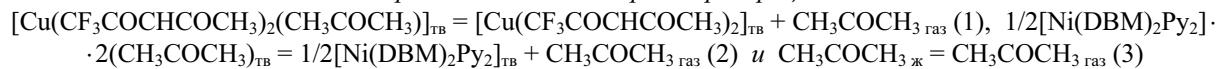


Экспериментальные результаты в этой области обработаны методом наименьших квадратов и с хорошей точностью описываются уравнением

$$\lg P = 10,82(4) - 2592(14)/T$$

(температурный интервал 289—312,5 К, 6 экспериментальных точек). С использованием этого уравнения рассчитаны изменения термодинамических параметров процесса (1), значения которых приведены в таблице. Выше температуры излома в равновесии находятся твердый комплекс $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]_{\text{тв}}$, насыщенный раствор его в ацетоне и газообразный ацетон.

Термодинамические параметры процессов



Процесс	$\Delta H_{\text{ср}}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{ср}}^0$, Дж/(моль · К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	P_{298} , Торр	P_{298}/P_0^{**}
(1)	49,6(3)	152(1)	4,30(2)	134	0,58
(2)	53(3)	160(10)	4,74(7)	112	0,48
(3)	30,84*	—	—	231,5	1

* При температуре 300,4 К [14].

** P_0 — насыщенное давление пара ацетона при 298 К, равное 231,5 Торр [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам данной работы бис(трифторацетилацетонат)меди(II), который имеет квадратно-планарную координацию центрального атома двумя хелатными лигандами [4], способен присоединять ацетон в качестве дополнительного аксиального лиганда. При этом квадратно-планарная геометрия бис-хелатного фрагмента практически сохраняется, а координационный полиздр достраивается до вытянутой тетрагональной пирамиды (см. рис. 1). Образующаяся координационная связь с ацетоном непрочная, но она компенсирует заметное ослабление связей Cu—O бис-хелатного фрагмента. Сольват $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ легко выделяется в виде индивидуального кристаллического вещества. Равновесное давление ацетона над веществом довольно высокое (134 Торр при 298 К), поэтому на воздухе оно быстро разлагается с образованием исходного бис(трифторацетилацетоната)меди(II).

Интересно сравнить стабильность изученного в этой работе сольвата $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ со стабильностью клатрата $[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2] \cdot 2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$, в котором молекулы ацетона удерживаются лишь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [5]. Как видно из рис. 4 и таблицы, последний даже более стабилен, т.е. ацетон удерживается в нем сильнее. Приведенный нами в [5] анализ ряда других соединений включения показывает, что значение P_{298}/P_0 для них варьирует в диапазоне 0,39—0,75. Полученное в данной работе значение 0,58 для сольвата лежит в этом же интервале. Таким образом, выигрыш энергии за счет координации ацетона к атому меди соизмерим с выигрышем энергии за счет образования ван-дер-ваальсовых контактов при включении ацетона в полость клатрата. Ранее аналогичное явление наблюдалось нами при изучении клатратов, где имелись одновременно молекулы лигандного и гостевого пиридина [16—18]. Свойство изученного соединения обратимо поглощать ацетон, как и при клатратообразовании, может быть использовано в перспективе при создании газовых сенсоров [19—25].

Еще одним интересным результатом данного исследования является сосуществование в кристаллической фазе $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ двух стереоизомеров, *цис*- и *транс*-, в соотношении 0,55 : 0,45. Изученная ранее моноклинная форма $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ представляет собой чистый *транс*-изомер [4]. В кристаллической фазе β -дикетонаты меди(II) были получены и в *транс*-, и в *цис*-формах, причем *транс*-изомеры встречаются чаще [13]. Бис(1,1,1-трифтор-4-иминопентан-2-онат)меди(II) был выделен в виде двух полиморфных модификаций с *транс*-конфигурацией молекул в обеих модификациях [26]. Бис(трифторацетил-ацетонат)платины(II) был выделен в виде отдельно существующих кристаллических *цис*- и *транс*-форм [27]. В некоторых случаях в одной структуре имеются две кристаллографически независимые молекулы с одинаковой стереоконфигурацией [28]. Наконец, очень редко в одной и той же структуре наблюдается сосуществование *цис*- и *транс*-изомеров, занимающих кристаллографически разные позиции [29].

Подводя итог этому обсуждению, необходимо отметить, что описанное в данной работе сосуществование *цис*- и *транс*-изомеров, располагающихся в кристаллической структуре в одной и той же позиции различных элементарных ячеек, статистически распределенных в кристалле, ни в одном из вышеперечисленных или упомянутых в обзоре [13] исследований не встречалось. Наблюданное явление можно объяснить некоторой рыхлостью кристаллической структуры, которая не испытывает каких-либо заметных искажений при "перевертывании" лиганда и замене метильной группы на трифторметильную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Chemistry of Metal CVD* / Ed. T. Kodas, M. Hampden-Smith – Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994.
2. Soldatov D.V. // J. Chem. Crystallogr. – 2006. – **36**. – P. 747 – 768.
3. Bray D.J., Clegg J.K., Lindoy L.F., Schilter D. // Adv. Inorg. Chem. – 2007. – **59**. – P. 1 – 37.
4. Байдина И.А., Стабников П.А., Громилов С.А., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 989.
5. Солдатов Д.В., Украинцева Э.А., Логвиненко В.А. // Там же. – 2007. – **48**. – С. 995 – 1005. (J. Struct. Chem. – 2007. – **48**. – P. 938 – 948.)

6. Fackler J.P. // Progr. Inorg. Chem. – 1966. – **7**. – P. 361 – 425.
7. Bruker (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
8. Ukraintseva E.A., Dyadin Y.A., Kislykh N.V. et al. // J. Inclus. Phenom. – 1995. – **23**. – P. 23 – 33.
9. Старикова З.А., Шугам Е.А. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 2. – С. 290 – 293.
10. Громилов С.А., Байдина И.А., Стабников П.А., Романенко Г.В. // Там же. – 2004. – **45**. – С. 502 – 507. (J. Struct. Chem. – 2004. – **45**. – P. 476 – 481.)
11. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. // Там же. – 2006. – **47**. – С. 1123 – 1127. (J. Struct. Chem. – 2006. – **47**. – P. 1111 – 1116.)
12. DelaRosa M.J., Banger K.K., Higashiya S. et al. // J. Fluor. Chem. – 2003. – **123**. – P. 109 – 117.
13. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 1047 – 1127. (J. Struct. Chem. – 2004. – **45**. – P. 1031 – 1081.)
14. Pennington R.E., Kobe K.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – **79**. – P. 300 – 305.
15. Ambrose D., Sprake C.H.S., Townsend R. // J. Chem. Thermodyn. – 1974. – **6**. – P. 693 – 700.
16. Украинцева Э.А., Солдатов Д.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Прилож. – С. S171 – S176. (J. Struct. Chem. – 2005. – **46**. – P. S175 – S180.)
17. Ukraintseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Yu.A. // J. Inclus. Phenom. – 2004. – **48**. – P. 19 – 23.
18. Ukraintseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Yu.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. – 2003. – **77**. – P. 1759 – 1762.
19. Yakimov A.V., Ziganshin M.A., Gubaiddullin A.T., Gorbatchuk V.V. // Org. Biomol. Chem. – 2008. – **6**. – P. 982 – 985.
20. Ziganshin M.A., Yakimov A.V., Safina G.D. et al. // Ibid. – 2007. – **5**. – P. 1472 – 1478.
21. Soldatov D.V. // ACS Symp. Ser. – 2005. – **912**. – P. 214 – 231.
22. Tanaka K., Iwamoto T., Caira M.R. // New J. Chem. – 2004. – **28**. – P. 329 – 331.
23. Schropfer M., Lerchner J., Wolf G. et al. // Thermochem. Acta. – 1998. – **310**. – P. 199 – 205.
24. Seidel J., Wolf G., Weber E. // Ibid. – 1996. – **271**. – P. 141 – 148.
25. Buhlmann K., Reinbold J., Cammann K. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – **348**. – P. 549 – 552.
26. Байдина И.А., Громилов С.А., Жаркова Г.И., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**. – С. 500 – 509. (J. Struct. Chem. – 2003. – **44**. – P. 448 – 456.)
27. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. // Там же. – 2006. – **47**. – С. 731 – 740. (J. Struct. Chem. – 2006. – **47**. – P. 716 – 725.)
28. Лисковская Т.И., Семянников П.П., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2006. – **47**. – С. 741 – 748. (J. Struct. Chem. – 2006. – **47**. – P. 726 – 734.)
29. Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Shergina S.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 4179 – 4188.