

**INNOVATIONS IN THE SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF ELECTRO-OPTICAL
MATERIALS BASED ON POLYMERS WITH
CARBAZOLIC SEQUENCES[♦]**

**DES NOUVEAUTES DANS LA SYNTHÈSE ET
CARACTERISATION DES MATERIAUX
ELECTRO-OPTIQUES A BASES DES POLYMERES
AVEC DES SEQUENCES CARBAZOLEIQUES**

**Ionica Ionita^{1*}, Ana-Maria Albu^{2,3},
Cristiana Radulescu¹, Elena Irina Moater¹**

¹*Université “Valahia” Târgoviște, Faculté de Science et Arts,
Département de Chimie, 18-22 Rue Unirii, Târgoviște, Roumanie*

²*Département de Polymères, Université “Politehnica” Bucarest,
149 Calea Victoriei, Bucarest, Roumanie*

³*Centre de Chimie Organique “C.D. Nenitescu” de l’Académie Roumaine,
202 Splaiul Independentei, CP 35-108, 060023, Bucarest, Roumanie*

*Corresponding author: ioana67@gmail.com

Received: July 13, 2010

Accepted: February 22, 2011

[♦] Paper presented at the 6th edition of *Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, COFrRoCA 2010*, 7-10 July 2010, Orléans, France

Abstract: We live in a complex world where revolutionary progress has been and continues to be made in communications, computer memory, and data processing. There is a growing need for new technologies that rapidly detect and treat diseases at an early stage or even pre-stage. As we are accustomed to these advances, our expectations will demand more compact, energy-efficient, rapidly responding, and environmentally safe technologies. Since the discovery of the photorefractive effect in organic polymers, carbazole-containing polymers have also attracted much attention because of their photoconductivity. In this context, multicomponent polymers with structural units containing both photoconductive and electro-optic functionalities in the side chain can be regarded as potentially suitable materials for photorefractive applications. Azobenzene photochemistry is a fascinating area of investigation, on one hand, because it is fairly well known, and on the other hand, because it has produced and continues to reveal completely unexpected phenomena, some of them still unexplained. When the azobenzene group is incorporated into a polymer, its photoisomerization can have a wide range of unexpected possible consequences. Connecting the carbazole sequence with azo sequence, using an spacer with π electrons, can enhance the electro-optical properties of the polymer materials based on carbazole. That can be realized first by (co)polymerization of the monomers with the azo-carbazole sequences. Secondly, the chemical transformations of the polymers contented by (co)polymerization of the known monomers with the carbazole monomers will be used. In these ideas the goal of this paper is an investigation of the scientifically literature regarding the new electro-active materials, peculiarly photorefractive alongside of our results in this field.

Keywords: *carbazole, electro-optic, photoconductivity, photorefractive, polymers*

INTRODUCTION

Les utilisation des polymères photo réfractives caractérisée par la présence simultanée de non- linéarités optiques et photoconductivité a stimulé le développement des applications même au niveau théorique, à ça qui concerne la corrélation optique des informations ou bien, au niveau d'enregistrement des images (holographie).

La photo réfractivité est une propriété des matériaux qu'impose l'existence de la conductivité électrique et une suite des propriétés électro-optiques. Généralement, les polymères organiques photo réfractifs sont classifiés comme: polymères dopés et polymères fonctionnalisés totalement, pour lesquels les séquences photoconducteur et le chromophore actif non linéaire optique (NLO) sont liés chimiquement à la chaîne polymères [1 – 5].

Un premier domaine d'utilisation est l'holographie. Par rapport aux systèmes holographiques classiques, le système développé par l'équipe du Chang [6] est plus

fiable, permettant le magasinage des images plusieurs fois (des cycle inscription-effacement). D'autre part le contraste et la luminosité, au niveau de l'enregistrement, sont les meilleurs, plus que l'inscription peut être réalisée en utilisant une seule source. Tout ça détermine une très importante réduction des coûts de production et l'utilisation.

Le Schéma 1 montre quelques exemples de structures des matériaux polymériques à base de carbazole ayant une double fonctionnalité photo réfractive. Ces structures ont été synthétisées par l'attachement de groupe supplémentaire phényle *dialkylamino*-donneur d'électrons, et, d'autre côté d'un groupe nitrophényle ou nitrothiazolé accepteur d'électrons, dans la position 3 et/ou 6 du cycle carbazolique. La transformation est réalisée par deux réactions. Tels matériaux sont caractérisés par photo réfractivité et sont utilisés au niveau d'enregistrement des données [7 – 9].

Si, à partir de tels exemples a émergé comme application pour les matériaux polymériques photo réfractive l'utilisation dans la fabrication des dispositifs d'enregistrement et stockage optique des informations.

Aussi les polymères fonctionnels, porteur de trois différents groupes fonctionnels (azo-aromatique, carbazole et groupe chiral avec une configuration singlets) directement liés à la chaîne principale, sont très intéressantes pour plusieurs domaines d'application: dispositifs de stockage optique, guides des ondes, commutateurs chiraux-optiques, photorécepteurs chimiques, dispositifs NLO, matériaux photoconducteurs etc.

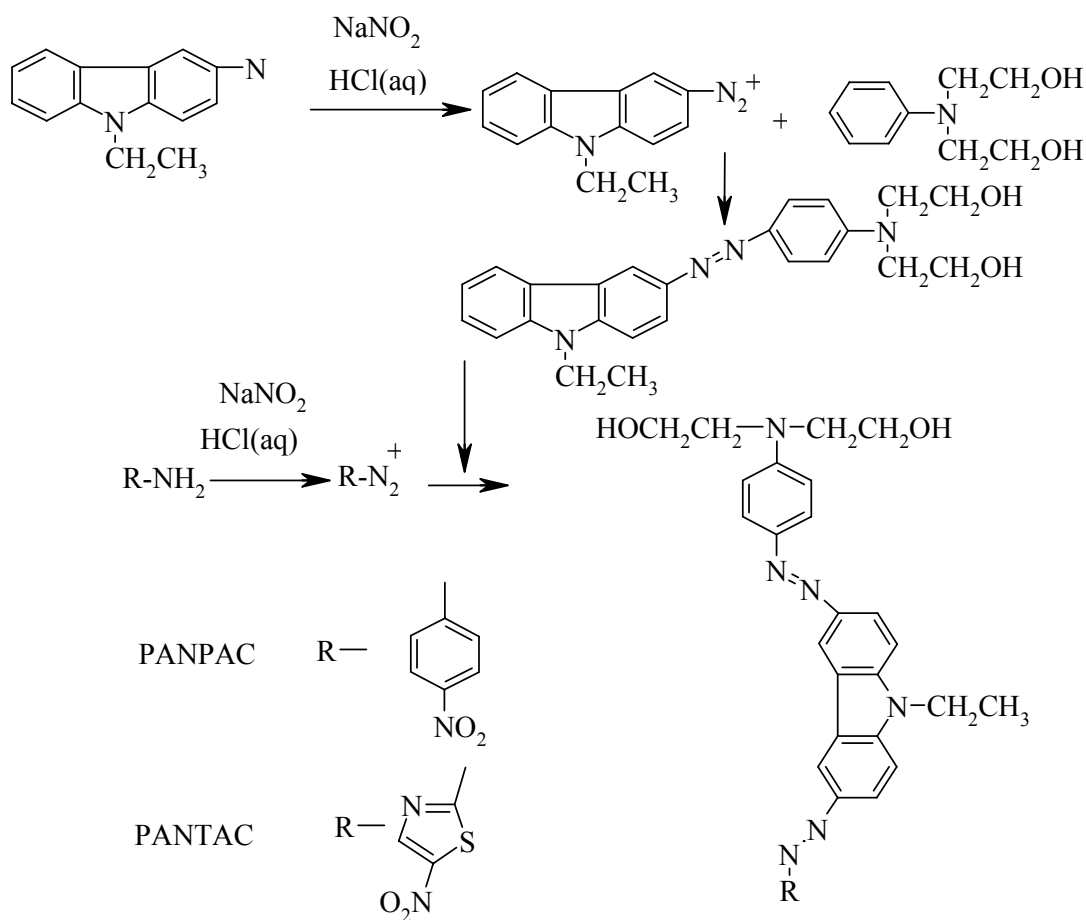
Dans ce contexte-la, les homopolymères [(S)-(4-cyanophényle)-(3-(9-[2-(2-*methacryloyloxypropanoyloxy*)éthyle]carbazolyl))*diazène*] (poly[(S)-MLECA]) obtenu par polymérisation radicalaire du monomère correspondant ((S)-(4-cyanophényle)-(3-(9-[2-(2-*methacryloyloxypropanoyloxy*)éthyle]carbazolyl))*diazène* [(S)-MLECA]) (le Schéma 2) combine la capacité de stockage optique (due à la modulation linéaire d'indice de réfraction) avec les propriétés photoconducteurs (due à la séquence carbazolique fonctionnalisées) [10].

Les azo polymères aromatiques, grâce à la versatilité de groupement azoïque, restent dans l'attention de chercheurs, pour les applications optiques au domaine de: non-linéarité optique, stockage de données par voie optique et de commutation optique. Les polymères amorphes, contenant dans la chaîne latérale des groupes azobenzène, sont utilisés pour le stockage optique réversible. Plus récemment, en utilisant une radiation laser circulaire polarisée, ont été fabriqués des réseaux de diffraction caractérisés par une efficacité jusqu'à 45%.

Le besoin de produire de matériaux caractérisés par une biréfringence stimulée photo-induite, a stimulé les recherches dans la synthèse et utilisation de ceux à la fabrication de guides des ondes, ayant une très élevée efficacité.

Généralement, pour de tels applications sont préférés les dérivés polymériques de carbazole en raison de leurs photoconductivités. Dans ce cas, la matrice polymérique joue le rôle de support - transporteur, qui assure l'uniformité du phénomène par sa nature constitutive isotrope.

Le Schéma 3 exemplifie quelques structures polymères utilisés pour fabrication des dispositifs d'enregistrement, commutation optique et réseaux de diffraction en film mince.



3-{4-[N',N'-Bis-(2-hydroxiéthyl)amino] phénylazo}-6-(4-nitrophénylazo)-N-éthylecarbazol (PANPAC)
 3-{4-[N,N-Bis-(2-hydroxiéthyl)amino]phénylazo}-6-(5-nitrothiazole-2-azo)-N-éthylecarbazol (PANTAC)

Schéma 1. Schéma de synthèse pour les dérivés carbazoliques a double fonction, a base de 3-amino-N-éthylecarbazole; N,N-diéthanol aniline; nitroaniline 4- et 2-amino-5-nitrothiazole

Une catégorie spéciale des matériaux photo réfractive sont les systèmes composites polymère hôte-invité (host-guest). De tels systèmes matériaux ont dans leurs composition: support polymère photoconducteur, chromophore NLO, plastifiant et photo -sensibilisant) [19 – 26]. Le chromophore photo-réfractive NLO a été choisi indole au lieu de carbazole dans cette scope, parce qu'il est plus efficace que carbazole [27]. De tels composition matérielle sont utilise, avec un très élevé efficacité et fiabilité, au niveau de commutation optique et de stockage d'image, laser, holographie dynamique, la transformation et la reconnaissance des modèles.

Au cas que dans la structure matérielle soit des centres d'asymétrie au niveau de moment de dipôle électrique, a l'action d'un très intense flux lumineuse, peut être modifie les propriété de rayon reflète, en déterminant l'apparition des phénomènes de non linéarité optique comme: le doublement de fréquence (SHG), le changement l'indice de réfraction, qui modifie par ce voie la transmission de lumière incident. Tels matériaux sont connues comme NLO actifs parce que les phénomènes qui déterminent leur fonctionnement varient non- linéaire par rapport à la radiation incidente [29 – 37].

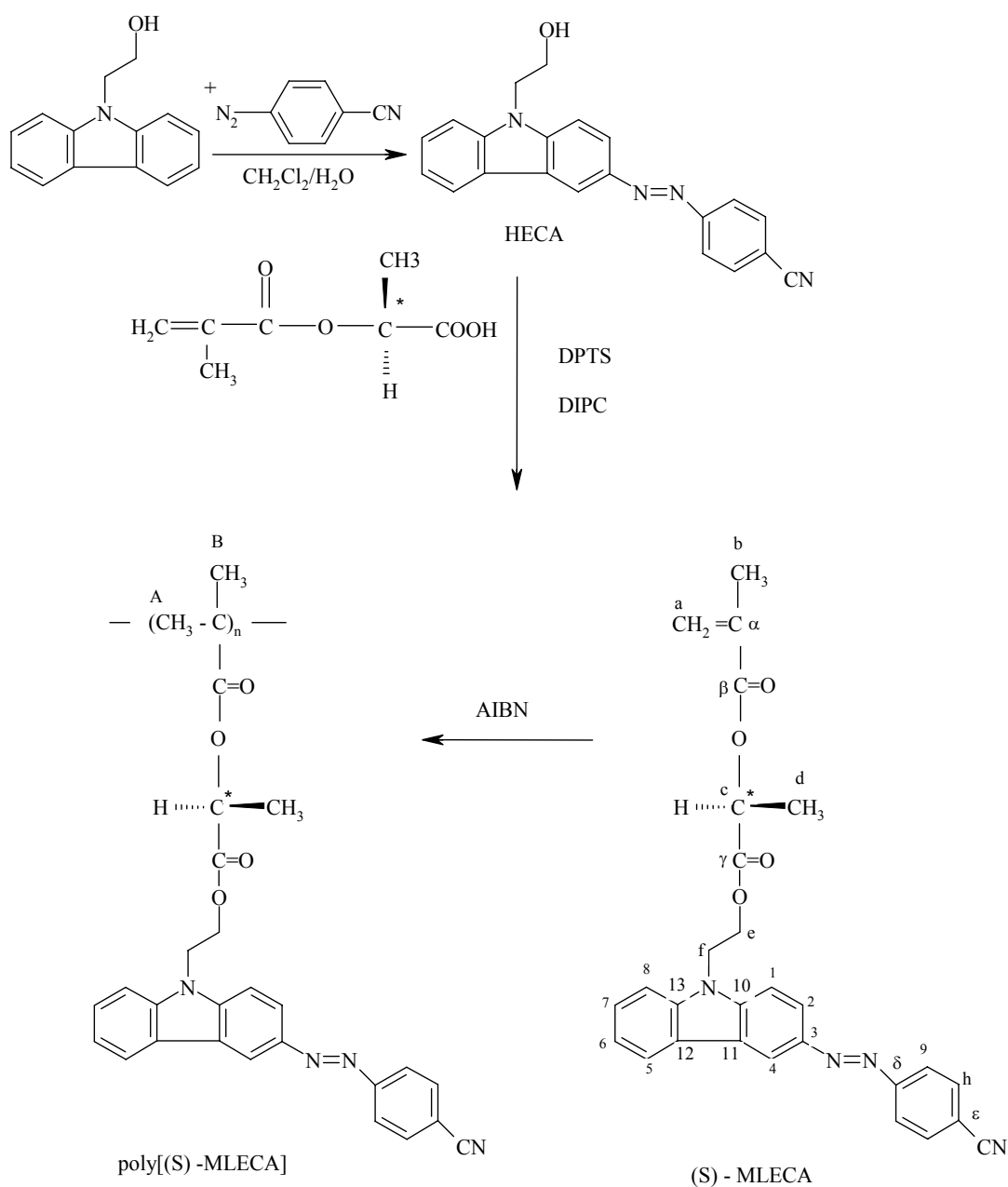


Schéma 2. La synthèse de *[poly (S)-MLECA]* obtenu par la polymérisation radicalaire de (S)-MLECA

Ces matériaux ont des propriétés spécifiques pour la fabrication de guide des ondes au niveau des dispositifs optiques. Très important pour le support polymère porteur de séquences chromophore NLO est la modalité de liaison des unité monomère: tête - queue. Cette architecture partiellement ordonnée, offre une densité chromophore élevé et une stabilité plus grande. Le Schéma 5 présente quelques structures polymères tête - queue, porteurs de chromophore carbazoliques dipolaire.

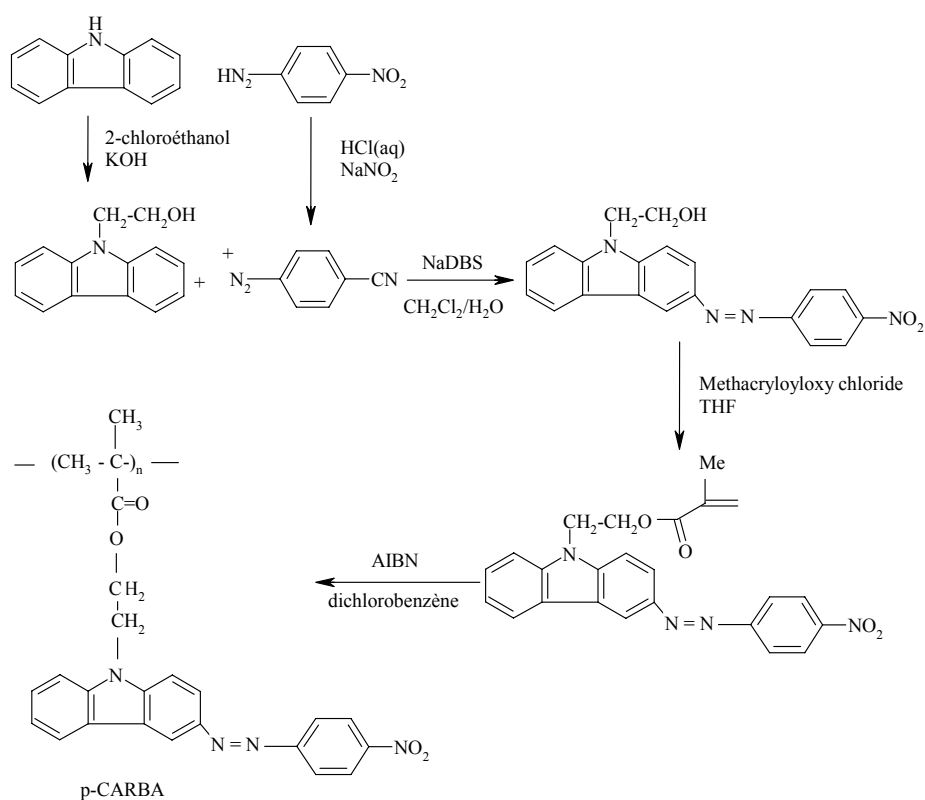


Schéma 3. Des structures polymériques a base de carbazole chimiquement modifiée

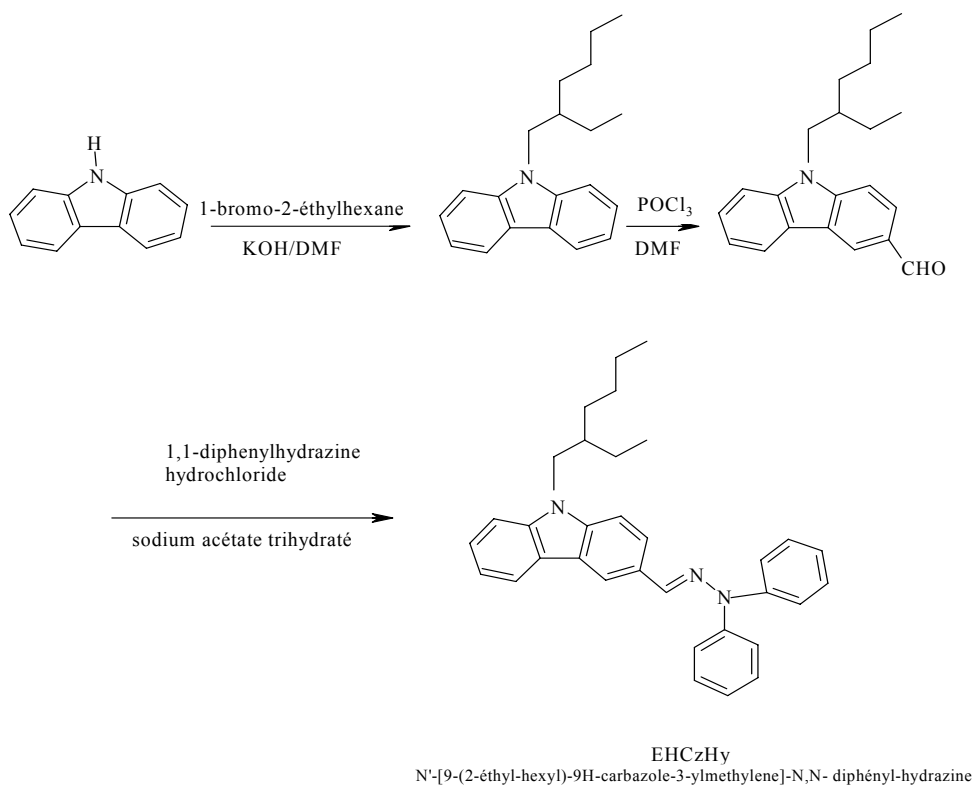


Schéma 4. Le plastifiant photo-conducteur a base de carbazole [28]

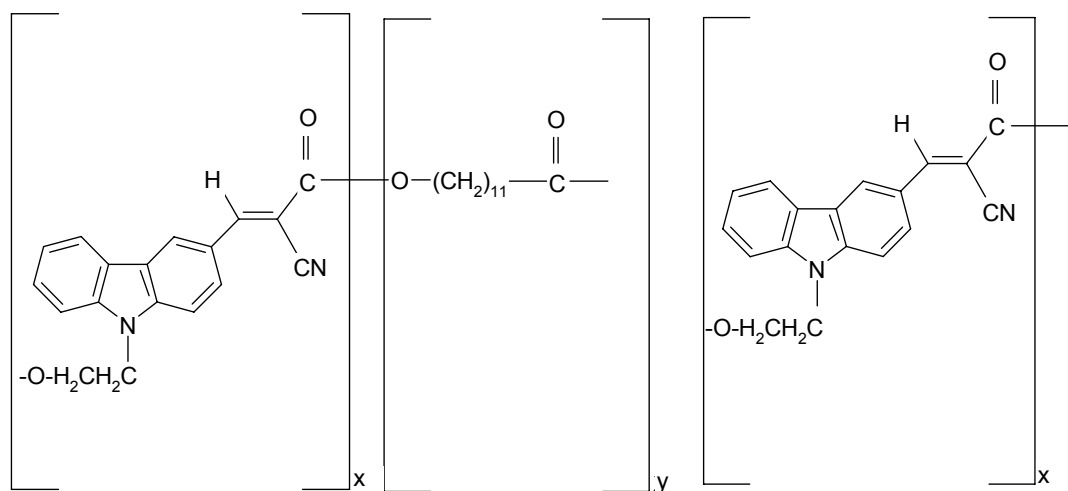


Schéma 5. Les polymères «tête-à-queue» avec le chromophore dipolaire carbazoliques, utilise comme matériaux optique d'ordre secondaire

DISCUSSION

En partant des exemples présente en introduction nous nous proposons de réalise deux sortes de monomères carbazoliques, illustre dans le Schéma 6 [7].

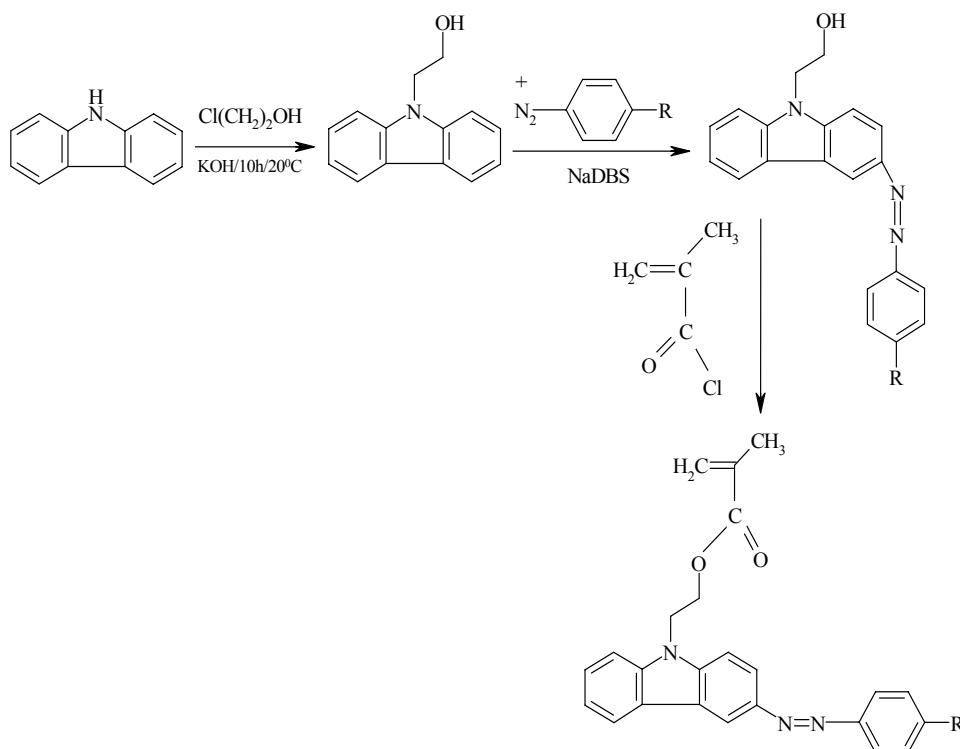


Schéma 6. La synthèse de monomères carbazoliques

En suivant les procédures expérimentales décrites dans les indications soulignées, nous avons réalisé et, jusqu'à présent, partiellement caractérisé les structures suivantes: $R = \text{NO}_2$; $R_1 = \text{H}$; $R = R_1 = \text{CN}$. La synthèse du monomère a été réalisée en respectant les étapes précises dans le Schéma 6. N-(2-hydroxyéthyle)carbazole est obtenue par une réaction d'alkylation du carbazole avec KOH. Le couplage de N-(2-hydroxyéthyle)carbazole avec le sel de diazonium des amines correspondantes (4-nitroaniline et 4-aminophthalonitrile) est fait par réaction à l'interface ($\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$) en présence de dodécylbenzènesulfonate (NaDBS). La structure finale du monomère est le résultat de la réaction d'estérification (avec méthacryloylchlorure) en utilisant comme capteur d'acide le triéthyleamine. L'estérification a été effectuée en utilisant comme milieu de réaction le tétrahydrofurane (THF).

Tous les produits intermédiaires et finaux ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol et caractérisés par FT-IR et NMR (^1H et ^{13}C). Comme l'objectif du travail a été de mettre au point une procédure expérimentale de synthèse et caractérisation préliminaire des monomères, les discussions sont seulement vis-à-vis de la structure.

Les Figures 1 – 3 montrent les spectres infrarouge (FTIR) enregistrés pour les produits intermédiaires et finaux. Ces ont été obtenus en utilisant un appareil Bruker Vertex 70 avec une fenêtre de diamant (Harrick MVP2).

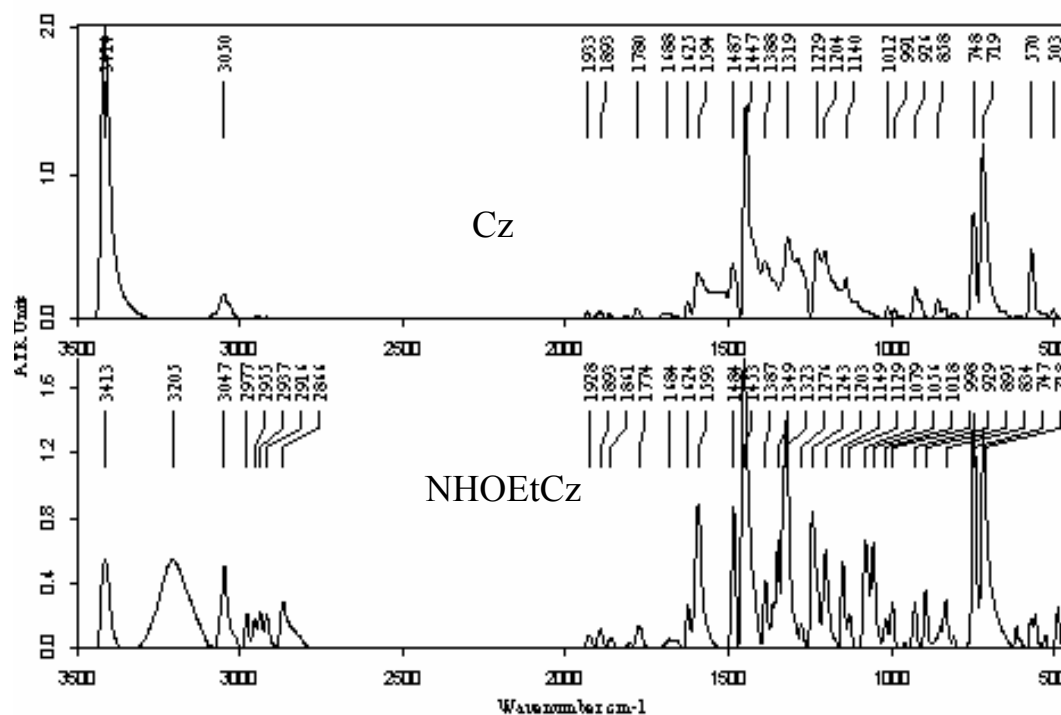


Figure 1. Les spectres FTIR pour carbazole (Cz) et N-hydroxy éthyle carbazole (NHOEtCz)

L'alkylation du carbazole, se développe avec un rendement de 67%, le premier signal d'obtention du produit peut être observé dans la Figure 1: diminution du pic de 3413 cm^{-1} spécifique pour NH et apparition du pic à 3205 cm^{-1} caractéristique pour le groupe OH. D'autre part peut être observé le pic pour le noyau aromatique:

Figure 1 displays the IR spectra of three compounds: NHOEtCz, NHOEtCzNO₂, and NHOEtCz(CN)₂. The x-axis represents the Wavenumber in cm⁻¹, ranging from 3500 to 500. The y-axis represents the Absorbance (A.R. Units), ranging from 0.0 to 1.6. The spectra show characteristic absorption bands for each compound, with labeled wavenumbers indicating specific peaks.

NHOEtCz IR Spectrum (Top):

- 3413, 3405, 3407, 2977, 2955, 2937, 2916, 2844, 1928, 1895, 1841, 1774, 1684, 1674, 1593, 1484, 1453, 1387, 1349, 1323, 1276, 1245, 1203, 1149, 1129, 1079, 1071, 1016, 1018, 996, 929, 895, 885, 834, 747, 718, 617, 558, 529, 490, 477.

NHOEtCzNO₂ IR Spectrum (Middle):

- 3422, 3297, 3102, 3070, 2972, 2922, 2873, 1919, 1868, 1789, 1685, 1622, 1589, 1516, 1492, 1479, 1444, 1431, 1432, 1402, 1381, 1359, 1329, 1292, 1271, 1245, 1230, 1200, 1165, 1122, 1103, 1072, 1033, 1020, 1007, 993, 970, 890, 872, 838, 813, 748, 741, 718, 687, 634, 614, 547, 532, 512, 487, 437.

NHOEtCz(CN)₂ IR Spectrum (Bottom):

- 3318, 3084, 3047, 2919, 2908, 2883, 2828, 2231, 2194, 1940, 1901, 1776, 1707, 1627, 1595, 1495, 1470, 1431, 1433, 1378, 1354, 1337, 1337, 1289, 1247, 1238, 1203, 1179, 1122, 1114, 1072, 1033, 1020, 1007, 970, 947, 929, 884, 837, 838, 819, 749, 747, 702, 639, 596, 573, 529, 487, 474.

Le spectres ont été effectués en DMSO en utilisant un appareil Varian NMR Gemini 300. ^1H NMR spectres ont été enregistrés à 300 MHz dans les conditions suivantes : 24 000 data points, largeur 4,5 kHz; temps d'enregistrement: 2,6 s à 128 passages. Les deux spectres présentent les mêmes signaux spécifiques aux noyaux carbazoliques dans la région 7,24 - 8,79 ppm; pour la séquence alkylique 4,47 - 5,75 ppm (2d: 4H) ainsi que le signal spécifique au groupement OH, situé à 2,2 ppm (1H dd).

St. Cerc. St. CICBIA 2011 **12** (2)

L'interprétation des spectres NMR a été réalisée à base de corrélation 2D ^1H NMR COSY, qui a facilité l'attribution des peaks. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

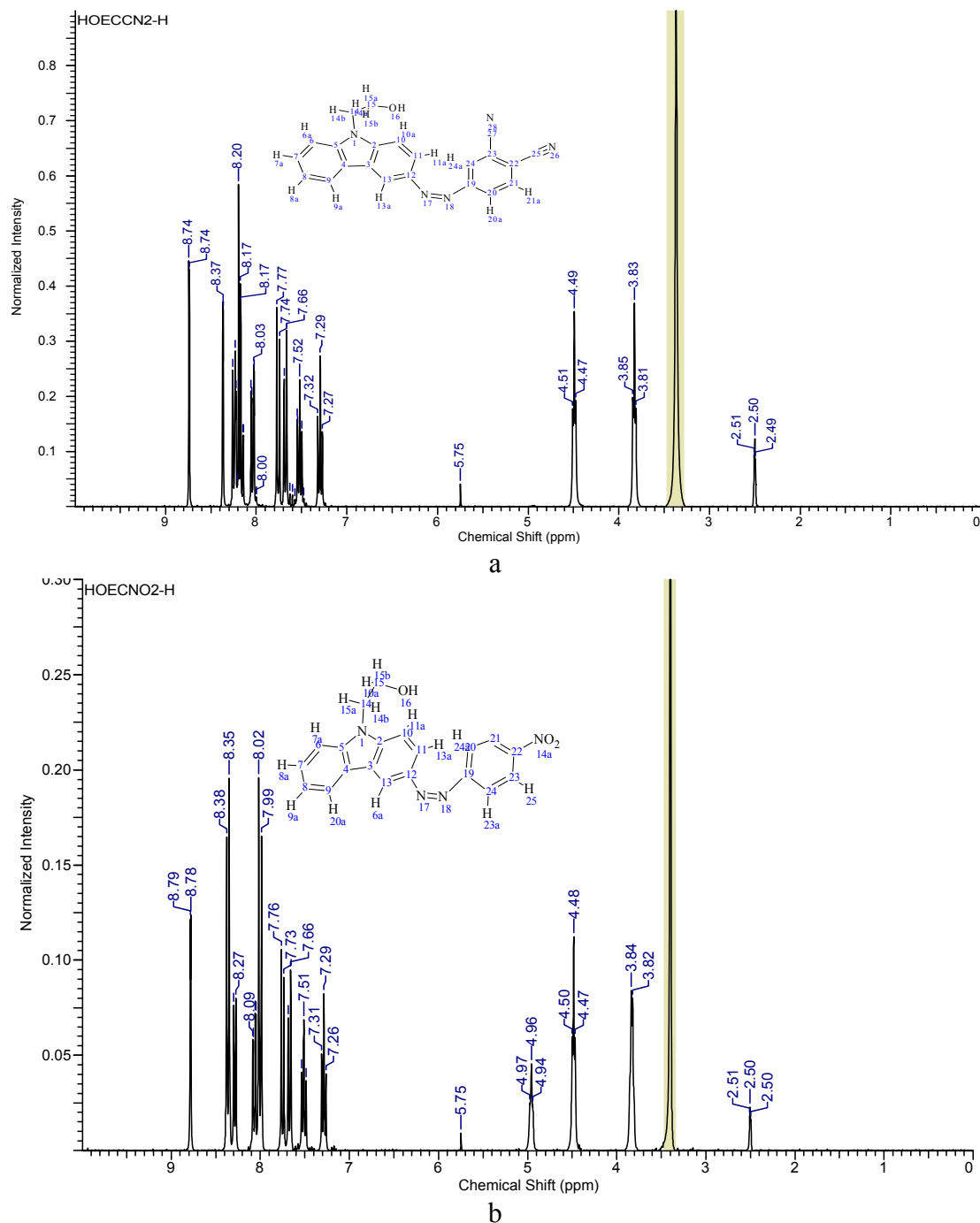


Figure 3. Les spectres de proton pour les deux intermédiaires porteur de chromophores : a - $\text{NHOEtCz}(\text{CN})_2$; b - NHOEtCzNO_2

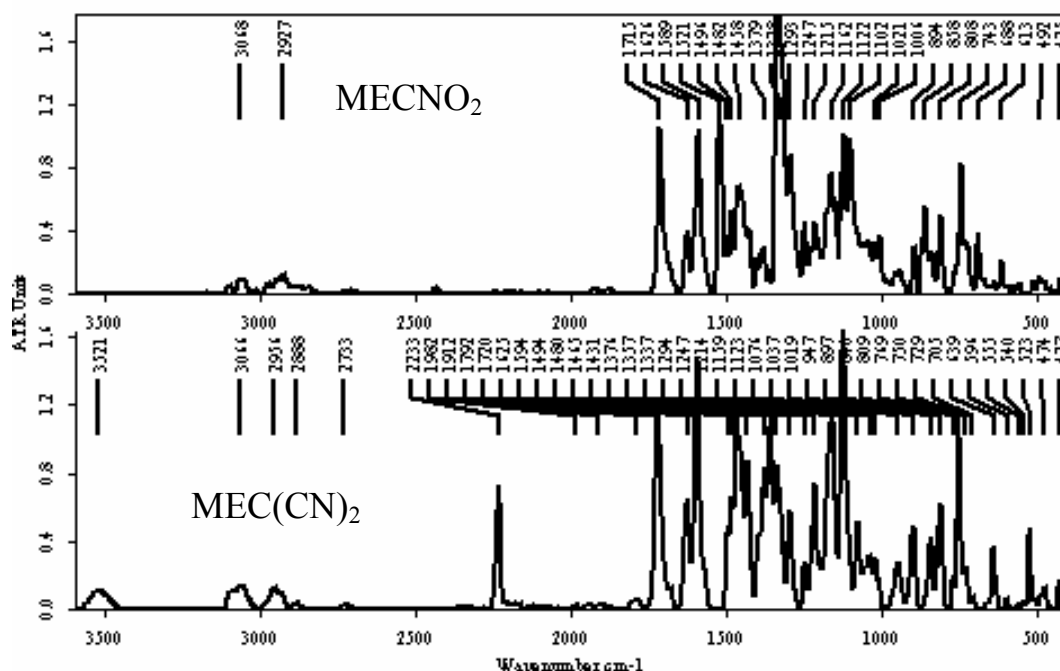


Figure 4. Les spectres FTIR pour les deux monomères synthétisés

Tableau 1. L'interprétation de spectres $^1\text{H-NMR}$ pour les deux monomères synthétisés

MECNO ₂ ppm		MEC(CN) ₂ ppm	
1,64	CH ₃	1,64	CH ₃
4,51	OCH ₂ -CH ₂ N	4,51	OCH ₂ -CH ₂ N
4,82	OCH ₂ -CH ₂ N	4,82	OCH ₂ -CH ₂ N
5,51	CH ₂ =C	5,51	CH ₂ =C
5,75	CH ₂ =C	5,74	CH ₂ =C
7,27	1H phenyl substitue	7,32	1H phenyl substitue
7,30	1H phenyl substitue	7,54	1H phenyl substitue
7,34	1H phenyl substitue	7,68	1H phenyl substitue
7,50	Cz 1H	7,76	Cz 1H
8,04	Cz aromatique 1H m	8,06	Cz aromatique 1H m
8,07		8,07	
8,10		8,10	
8,30	Cz aromatique 1H m	8,24	Cz aromatique 1H m
8,33		8,26	
8,40		8,29	
8,43	d Cz 2H m Cz aromatique 1H m	8,43	d Cz 2H m Cz aromatique 1H m
8,83	d, 2H, Cz aromatique 1H m	8,79	d, 2H, Cz aromatique 1H m

Toutes ces investigations ont démontré que nous avons choisi la route la plus profitable pour la synthèse de monomères carbazolique. Malheureusement, les autres mesures: UV-VIS, DSC, ^{13}C NMR ne sont pas prêtes encore, pour la caractérisation de ceux, aussi que les tests de réactivité dans les processus de polymérisations.

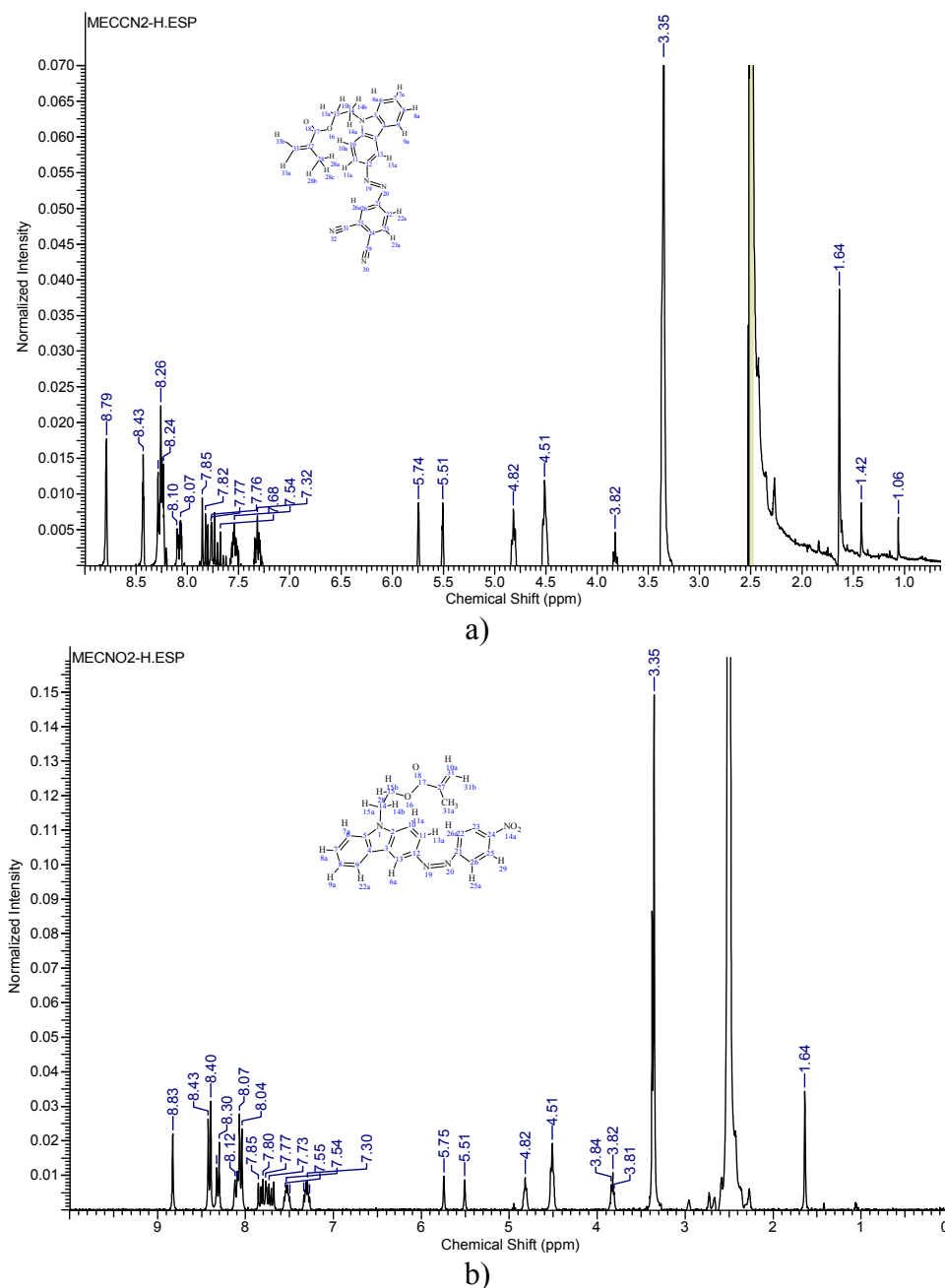


Figure 5. Le spectre ^1H -NMR pour les deux monomères synthétisés: a - MEC(CN)₂; b - MECNO₂

CONCLUSIONS

Les phénomènes de non linéarité optique (NLO) sont enracinés dans les interactions qui naissent entre les atomes et des molécules de la matière sous l'action de stimuli que: le champ électromagnétiques (champ électrique, ou rayonnement lumineux). Les facteurs déterminant pour l'apparition de ces phénomènes est, premièrement, le champ

électrique qui détermine la polarisation interne spécifique, et la polarisation induite par le stress externe, en résultant de la composition de deux champs vectoriels (internes et externes).

Les principaux avantages de ces phénomènes sont liés de l'usinage facile, la modulation superficielle et la précision de contrôle de modulation en profondeur de film [38 – 41]. Les temps courts d'enregistrement et réponse, spécifiques pour ces matériaux, sont la base de développement de la holographie dynamique ayant des potentielles applications dans le film holographique [42].

Aussi, de tel matériaux, à base de carbazole, peut être utilisé dans le processus de fabrication de dispositifs de stockage optique d'information. L'avantage est donné de possibilité réécriture en utilisant la photo-irradiation aussi que leur fiabilité le processus de photo- dégradation du matériel est un très long processus.

REFERENCES

1. Zhang, Y., Spencer, C.A., Ghosal, S., Casstevens, M.K.: *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 1908;
2. Eich, M., Reck, B., Yoon, D.Y., Willson, C.G., Bjorklund, G.C.: *J. Appl. Phys.*, **1989**, 66, 3241;
3. Gelsen, O.M., Bradley, D.D.C., Murata, H., Tsutsui, T., Saito, S., Ruhe, J., Wegner, G.: *Synth. Met.*, **1991**, 41, 875;
4. Zhang, Y., Cui, Y., Prasad, P.N.: *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 9900;
5. Donckers, M.C.J.M.; Silence, S.M.; Walsh, C.A.; Hach, F.; Burland, D.M.; Moerner, W.E.; Twieg, R.J.: *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 1044;
6. Chang, C.J., Whang, W.T., Hsu, C.C., Ding, Z.Y., Hsu, K.Y., Lin, S.H.: *Macromolecules*, **1999**, 32 (17), 5637-5646;
7. Ho, M.S., Barrett, C., Paterson, J., Esteghamatian, M., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1996**, 29, 4613;
8. Tamura, K., Padias, A.B., Hall, H.K.Jr., Peyghambarian, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 1803;
9. Zhang, Y.D., Wada, T., Wang, L., Aoyama, T., Sasabe, H.: *Chem. Commun.*, **1996**, 2325;
10. Angiolini, L., Benelli, T., Giorgini, L., Mauriello, F., Salatelli, E.: *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 1805–1813;
11. Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P.: *Chem. Mater.*, **1995**, 5, 403;
12. Natansohn, A., Rochon, P., Gosselin, J., Xie, S.: *Macromolecules*, **1992**, 25, 2268;
13. Natansohn, A., Rochon, P., Xie, S.: *Macromolecules*, **1992**, 25, 5531;
14. Rochon, P., Gosselin, J., Natansohn, A., Xie, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 4;
15. Rochon, P., Bissonette, D., Natansohn, A., Xie, S.: *Appl. Opt.*, **1993**, 32, 7277;
16. Natansohn, A., Rochon, P., Pezolet, M., Audet, P., Brown, D., To, S.: *Macromolecules*, **1994**, 27, 2580;
17. Rochon, P., Batalla, E., Natansohn, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 136;
18. Ho, M.S., Barrett, C., Paterson, J., Esteghamatian, M., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1996**, 29, 4613-4618;
19. Kippelen, B., Tamura, K., Peyghambarian, N., Padias, A.B., Hall, Jr. H.K.: *Phys. Rev. B*, **1993**, 48(15), 10710;
20. Yu, L., Chan, W.K., Peng, Z., Gharavi, A.: *Acc Chem Res*, **1996**, 29, 13;
21. Zhang, Y., Wada, T., Wang, L., Aoyama, T., Sasabe, H.: *Chem Commun*, **1996**, 2325;
22. Barrett, C., Choudhury, B., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1998**, 31, 4845;
23. Wright, D., Diaz-Garcia, M.A., Casperson, J.D., DeClue, M., Moerner, W.E., Twieg, R.J.: *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73(11), 1490;
24. Cox, A.M., Blackburn, R.D., West, D.P., King, T.A., Wade, F.A., Leigh, D.A.: *Appl Phys Lett*, **1996**, 68(20), 2801;
25. Zhang, Y., Ghosal, S., Casstevens, M.K., Burzynski, R.: *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79(12), 8920;

26. Silence, S.M., Scott, J.C., Stankus, J.J., Moerner, W.E., Moylan, C.R., Bjorklund, G.C., Twieg, R.J.: *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 4096;
27. Moon, H., Hwang, J., Kim, N., Park, S.Y., *Macromolecules*, **2000**, **33**(14), 5116;
28. Hwang, J., Moon, H., Seoa, J., Park, S.Y., Aoyama, T., Wada, T., Sasabe, H.: *Polymer*, **2001**, **42**, 3023-3031;
29. Williams, D.J.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, **23**, 690;
30. Mortazavi, M.A., Knoesen, A., Kowel, S.T., Higgins, B.G.: Dienes A in *J. Opt. Soc. Am. B., Opt. Phys.*, **1989**, **4-6**, 733;
31. Green, G.D., Hall, Jr. H.K., Mulvaney, J.E., Noonan, J., Williams, D.J.: *Macromolecules*, **1987**, **20**, 716;
32. Singer, K.D., Kuzyk, M.G., Holland, W.R., Sohn, J.E., Lalama, J.J., Comizzoli, R.B., Katz, H.E., Schilling, M.L.: *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, **53**, 1800;
33. Ye, C., Minami, N., Marks, T.J., Yang, J., Wong, G.K.: *Macromolecules*, **1988**, **21**, 2899;
34. Mandal, B.K., Kumar, I., Huang, J.C., Tripathy, S.K.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, **12**, 63;
35. Eich, M., Reck, B., Yoon, D.Y., Willson, C.G., Bjorklund, G.C.: *J. App. Phys.*, **1989**, **66**, 3241;
36. Muller, H., Muller, I., Nuyken, O., Stroehriegel, P.: *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1992**, **13**, 289;
37. Jungbanex, D., Teraoka, I., Yoon, D.Y., Reck, B., Swalen, J.D., Twieg, R.J., Willson, C.G.: *J. App. Phys.*, **1991**, **69**, 8011;
38. Wu, P., Wong, L., Xu, J., Zou, B., Gong, X., Zhang, G., Tang, G., Chen, W.: *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**, 1224;
39. Wu, P., Wong, L., Xu, J., Zou, B., Gong, X., Zhang, G., Tang, G., Chen, W.: *Phys. Rev. B.*, **1998**, **57**, 3874;
40. Wu, P., Rao, D.V.G.L.N., Kimball, B.R., Nakashima, M., Decristofano, B.S.: *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**, 1189;
41. Ramanujam, P.S., Hvilsted, S., Andruzzi, F.: *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **62**, 1041;
42. Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T.J.: *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 195.