

Bildung von Tropoxyradikalen

Das Trifluormethyltrioxylradikal, $\text{CF}_3\text{OOO}^{**}$

Stefan von Ahsen,* Helge Willner* und
Joseph S. Francisco*

Sauerstoffhaltige Radikale spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie und in chemischen Synthesen.^[1] Während die Chemie der Oxyradikale (RO) und Peroxyradikale (ROO ; $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$) gut untersucht ist,^[1–5] gibt es wenig Kenntnisse über Tropoxyradikale (ROOO). Das Wasserstofftrioxylradikal (HOONO) konnte in der Gasphase^[6] und anschließend auch in Edelgasmatrix^[7] identifiziert werden. Berichtet wurde außerdem über die Bildung von FOOO durch Reaktion von Fluoratomen mit Ozon in einer Argonmatrix.^[8] Ein experimenteller Nachweis von Tropoxyradikalen mit organischen Substituenten wie CH_3 oder fluorhaltigen Substituenten wie CF_3 steht allerdings noch aus. In mechanistischen Studien wurde aber eine Beteiligung des Tropoxyradikals CF_3OOO an atmosphärischen Prozessen und an der Bildung sauerstoffreicher Verbindungen bereits diskutiert.^[9,10] In UV-spektroskopischen Untersuchungen an FSO_3 -Radikalen in O_2 -Atmosphäre wurden Absorptionen einer bis dahin unbekannten Spezies beobachtet, bei der es sich um das $\text{FS(O)}_2\text{OOO}$ -Radikal handeln soll.^[11] Eine eindeutige Charakterisierung dieser Spezies steht noch aus. Darüber hinaus wurde Tropoxyradikale wie CF_3OOO eine mögliche Rolle beim Ozonabbau zugeschrieben, wonach bei der Reaktion von CF_3 mit Ozon das CF_3OOO -Radikal als Zwischenstufe auftreten sollte.^[12–14] In den 60er Jahren wurden Muster in EPR-Spektren von CF_3O^- ^[15] und $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ -Radikalen^[16] in flüssigem Sauerstoff bei -196°C der Bildung von Tropoxyradikalen zugeschrieben.

Hier berichten wir über die quantitative Bildung des Tropoxyradikals CF_3OOO und seine Isolierung in Sauerstoffmatrix bei tiefen Temperaturen. Die Grundschwingungen von CF_3OOO wurden beobachtet und, gestützt durch quantenmechanische Rechnungen, zugeordnet. Des Weiteren wurde das UV-Spektrum dieser Spezies detektiert.

[*] Dr. S. von Ahsen, Prof. Dr. H. Willner
Fakultät für Naturwissenschaften, Anorganische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: von.ahsen@uni-duisburg.de
willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. J. S. Francisco
Department of Chemistry, Earth and Atmospheric Sciences
Purdue University, 1393 H. C. Brown Building
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0239
E-mail: francisc@purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.S.F. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für den Research Award for Senior US Scientists.

Die in gasförmigem Sauerstoff hochverdünnten Verbindungen $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ ^[17] wurden jeweils einer Vakuum-Blitzthermolyse ausgesetzt und unmittelbar danach bei tiefen Temperaturen als Matrix ausgefroren. Die IR-Spektren der Thermolyseprodukte zeigen keine Absorptionen der jeweiligen Ausgangsverbindung, es treten hingegen Banden einer neuen Spezies auf. In Abbildung 1 sind die IR- und UV-Spektren der Thermolyseprodukte dargestellt. Als Vergleich dienen die Produktspektren der Thermolyse von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ und CF_3O -

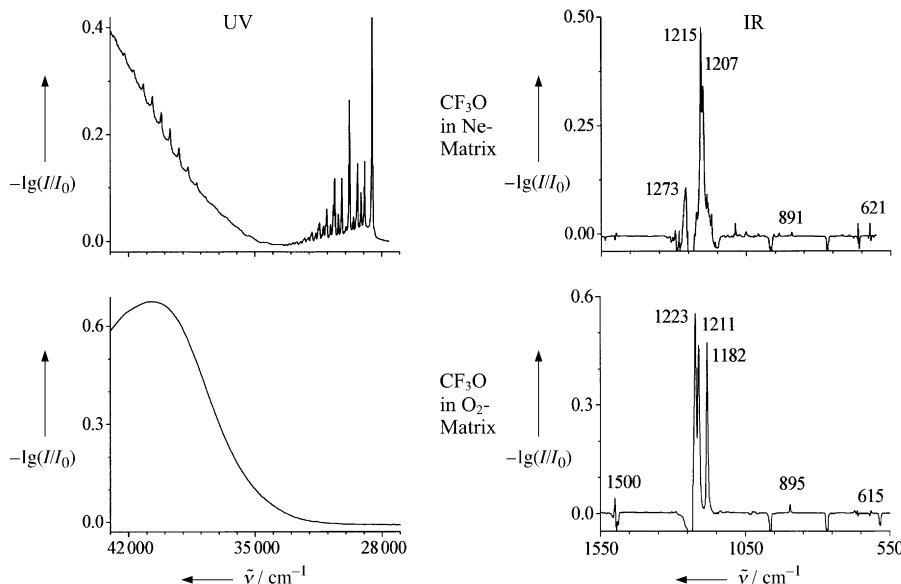
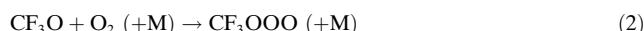


Abbildung 1. UV- (links) und IR-Spektren (rechts) von CF_3O , isoliert in Ne-Matrix (oben)^[18] und in O₂-Matrix (unten, diese Arbeit). Die IR-Spektren sind Differenz-IR-Spektren vor und nach der UV-Photolyse. Negative Signale zeigen Spezies an, die bei der Photolyse entstehen.

C(O)OOC(O)OCF₃ in Neon als Matrixgas. Sowohl im IR- als auch im UV-Spektrum zeigen sich sehr deutliche Unterschiede. In Neon entsteht bei der Vakuum-Blitzthermolyse das CF₃O-Radikal,^[18] während die analoge Reaktion in überschüssigem Sauerstoff zu einer neuen Verbindung führt, deren Absorptionen dem CF₃OOO-Radikal zugeschrieben werden. Seine Bildung erfolgt nach den Gleichungen (1) und (2):



Die Vakuum-Blitzthermolyse von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ nach Gleichung (1) führt in einem Neonüberschuss ohne weitere Reaktionen zu CF₃O, das spektroskopisch charakterisiert wurde.^[18] Um die Bildung des Trioxylradikals nach Gleichung (2) zu bestätigen, wurde die erhaltene Matrix mit UV-Licht aus einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Hierbei verschwinden die Absorptionen der neuen Spezies gleichmäßig, und die Banden von FOO und COF₂ nehmen entsprechend zu. Die Zunahme dieser Banden zeigt an, dass beim photochemisch

induzierten Abbau der neuen Spezies direkt FOO und Fluorophosgen entstehen. Demnach muss die unbekannte Spezies drei Sauerstoff-, drei Fluor- und ein Kohlenstoffatom enthalten, wie es bei dem Trioxylradikal CF₃OOO der Fall ist [Gl. (3)]:



Anders als das Spektrum von CF₃O, das eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur zeigt, weist das UV-Spektrum von

CF₃OOO nur eine breite Absorptionsbande auf (Abbildung 1). Der angeregte Zustand des CF₃OOO ist somit dissoziativ. Ein charakteristisches Merkmal des IR-Spektrums von CF₃OOO ist die Absorptionsbande bei 1500 cm⁻¹, die der O-O-Streckschwingung der terminalen O₂-Einheit zugeordnet wird. In der gleichen Region beobachtet man die Streckschwingung von molekularem Sauerstoff (1548 cm⁻¹), die bei matrixisolierter O₂ IR-aktiv ist. Die Rotverschiebung von 48 cm⁻¹ zeigt die Bildung einer neuen Spezies mit einer starken O-O-Bindung an. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den gegebenen Verknüpfungstyp in einem Trioxylradikal CF₃OOO und steht im Einklang mit der Bildung eines Komplexes aus dem CF₃O-Radikal und O₂.

Die quantenchemisch berechnete Struktur des CF₃OOO-Radikals ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Dichtefunktionalmethoden (B3LYP6-311G(d,p))^[19] und Coupled-Cluster-Rechnungen (QCISD/6-31G(d))^[20] führen zu ähnlichen Ergebnissen.^[21]

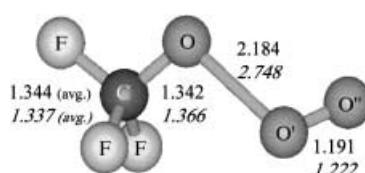


Abbildung 2. Berechnete Struktur von CF₃OOO. Die Abstände sind in Å angegeben. Die jeweils obere Zahl zeigt das Ergebnis einer B3LYP6-311G(d,p)-Rechnung, die untere (kursive) das einer QCISD/6-31G(d)-Rechnung.

Die zentrale O-O₂-Bindung ist verhältnismäßig lang (2.184 Å mit B3LYP und 2.748 Å mit QCISD) und dementsprechend schwach. Die berechnete Bindungsenergie (ΔH_{Diss} unter Standardbedingungen) relativ zu CF₃O und O₂ in ihren jeweiligen Grundzuständen beträgt 10.2 (B3LYP) und 7.5 kJ mol⁻¹ (QCISD). Die Rechnungen reproduzieren die beobachteten spektroskopischen Ergebnisse zufriedenstellend: Die Streckschwingung der zentralen O-O₂-Bindung

wird im fernen Infrarot vorausgesagt und dort im Spektrum gefunden. Darüber hinaus stützen die Rechnungen die Zuordnung der Grundschwingungen. Dazu gehören C-O- und C-F-Streckschwingungen und die symmetrische CF₃-Deformationsschwingung. Die Streckschwingung der endständigen O₂-Einheit wird nach der DFT-Rechnung bei 1644 cm⁻¹ (B3LYP; für O₂ gilt $\tilde{\nu}_{OO} = 1641 \text{ cm}^{-1}$) erwartet, während QCSID diese Schwingung bei 1521 cm⁻¹ vorhersagt und somit den experimentellen Wert von 1500 cm⁻¹ besser wiedergibt. Weiterhin deutet das IR-Spektrum des CF₃OOO-Radikals auf eine Erniedrigung der CF₃O-Symmetrie von C_s (annähernd C_{3v},^[18] C_s wegen des Jahn-Teller-Effekts) nach C₁ hin, was im Einklang mit den Rechnungen ist.

Ein zusätzliches Experiment mit ¹⁸O₂ als Matrixmaterial ermöglichte einen weitergehenden Einblick in die Bindungsverhältnisse des CF₃OOO-Radikals. Die beobachteten Isotopenverschiebungen beim Übergang von CF₃¹⁶O¹⁶O¹⁶O zu CF₃¹⁶O¹⁸O¹⁸O verdeutlichen die Schwingungskopplungen zwischen der CF₃O- und O₂-Einheit über die zentrale Bindung. Einige der deutlich erkennbaren Rotverschiebungen zeigen an, dass die zentrale O-O₂-Bindung als zu schwach berechnet wurde, da die theoretischen Spektren praktisch keine Verschiebungen der CF₃O-Schwingungen vorhersagen. In Tabelle 1 sind die beobachteten und berechneten Grundschwingungen sowie die Isotopenverschiebungen zusammen mit einer angenäherten Beschreibung der Schwingungen im CF₃OOO-Radikal aufgeführt.

Das Trioxypyradikal kann im Dublett- (CF₃O[↓]...O[↑]O[↑]) oder Quartett-Zustand (CF₃O[↑]...O[↑]O[↑]) vorliegen. Potentialkurven in Abhängigkeit vom O-O₂-Abstand wurden sowohl für Dublett- als auch für Quartett-CF₃OOO berechnet und sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Dublett-Zustand ist der Grundzustand, das Potential zeigt ein um 14.8 kJ mol⁻¹ stabilisiertes Minimum relativ zu den freien Teilchen CF₃O und Triplett-O₂ ($E_{UB+HF-LYB}$ ohne Nullpunktkskorrekturen). Der Quartett-Zustand entspricht einem um 1.9 kJ mol⁻¹ stabilisierten Van-der-Waals-Komplex zwischen CF₃O und molekularem Sauerstoff. Der O-O₂-Abstand (B3LYP) an den

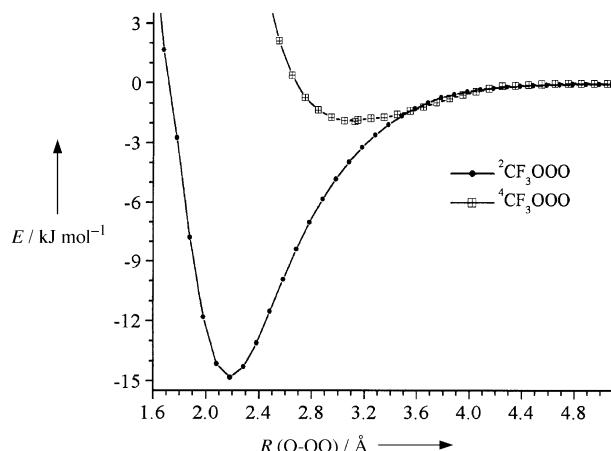


Abbildung 3. Berechnete Energien (B3LYP6-311G(d,p)) für Dublett-CF₃OOO und Quartett-CF₃OOO in Abhängigkeit vom O-O₂-Abstand.

Minima beträgt 2.184 Å für Dublett-CF₃OOO (siehe oben) und 3.130 Å für Quartett-CF₃OOO, darüber hinaus schneiden sich beide Potentialkurven bei einem O-O₂-Abstand von etwa 4 Å (siehe Abbildung 3). Dies ermöglicht eine Reorganisation des Elektronenspins bei der Annäherung eines Sauerstoffmoleküls an ein CF₃O-Radikal und die Bildung des Trioxypyradikals im Dublett-Grundzustand.

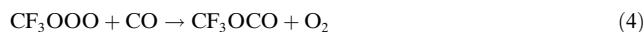
Das Trioxypyradikal CF₃OOO wurde in atmosphärischen Modellrechnungen bisher nicht berücksichtigt. Dennoch kann es atmosphärenchemisch relevant sein, da seine Existenz einen zusätzlichen Reaktionskanal für CF₃O-Radikale eröffnet. Als Beispiel sei die Reaktion von CF₃O-Radikalen mit Kohlenmonoxid (in Gegenwart von O₂) genannt. Trifluormethoxyradikale können CO in einer exothermen Reaktion addieren, allerdings ist ein Stoßpartner zur Abfuhr der Reaktionswärme notwendig. Ein Zusammentreffen von drei Teilchen ist wesentlich unwahrscheinlicher als eine analoge Reaktion durch einen Zweiteilchenstoß. Ein aus CF₃O und Sauerstoff gebildetes Trioxypyradikal CF₃OOO [siehe Gl. (2)]

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete Grundschwingungen von CF₃OOO.

O ₂ -Matrix $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	CF ₃ ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O			Zuordnung und Beschreibung	CF ₃ ¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁸ O	
	I _{rel}	B3LYP6-311G(d,p) $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I [km mol ⁻¹]		¹⁸ O ₂ -Matrix $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]	B3LYP6-311G(d,p) $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
1548		1641	—	O ₂ (Matrix)	86.1	94.1
1500	16	1644	133	ν_1	69.1	93.1
1223	100	1239	549	ν_2	1.0	0.9
1211	64	1179	393	ν_3	4.8	0.0
1182	57	1158	346	ν_4	5.0	0.0
895	3.9	887	25	ν_5	0.5	0.0
615	1.4	620	12	ν_6	0.6	0.2
		606	2.1	ν_7	CF ₃ -Deformation	0.0
581	0.4	594	7.3	ν_8	CF ₃ -Deformation	0.1
450	1.2	437	9.4	ν_9	CF ₃ -Deformation	0.6
		408	0.05	ν_{10}	OCF-Deformation	0.1
239	0.1	265	5.0	ν_{11}	OOO-Deformation	12.8
219	0.2	126	5.0	ν_{12}	OO'-Streck.	4.1
		90	0.09	ν_{13}	OOC-Deformation	2.7
		50	0.39	ν_{14}	OOCF-Torsion	1.1
		17	0.04	ν_{15}	OOOC-Torsion	0.4

[a] $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(\text{CF}_3^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}) - \tilde{\nu}(\text{CF}_3^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O})$ oder $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(\text{O}_2^{16}) - \tilde{\nu}(\text{O}_2^{18})$.

kann in einer bimolekularen Reaktion nach Gleichung (4) mit CO reagieren.



Die genannten Reaktionen beschreiben einen Chaperon-Mechanismus, dessen Bedeutung mit der Stabilisierungsenergie des „Komplexes“ CF_3OOO zunimmt. Weiterhin ist laut Rechnungen der Elektronenspin im CF_3OOO nicht ausschließlich am terminalen O-Atom lokalisiert, sondern auf alle drei Sauerstoffatome verteilt,^[22] d.h., im Trioxylradikal sind mehrere reaktive Zentren vorhanden. Folglich führt jede Reaktion von atmosphärischen Spurengasen mit CF_3OOO am C-gebundenen Sauerstoffatom zu den gleichen Produkten wie eine direkte Reaktion dieser Spurengase mit CF_3O . Die Anwesenheit von Sauerstoff könnte daher die Reaktivität von CF_3O in atmosphärischen Prozessen steigern. Lässt man diese Ergebnisse in eine allgemeinere Diskussion über den Einfluss von Trioxylradikalen ROOO einfließen, geraten andere potenzielle Radikale wie ClOOO in den Blickpunkt. So ist immer noch nicht vollständig aufgeklärt, warum O_2 den photochemisch induzierten Abbau von Ozon durch ClO_x -Spezies beeinflusst.^[23] Einem Vorschlag zufolge spielt das ClOOO -Radikal eine wichtige Rolle,^[24] und atmosphärische Modellrechnungen ergaben, dass ClOOO die Dimerisierung von ClO als Chaperon-Intermediat beschleunigt.^[25] Jüngste experimentelle Hinweise auf ein offenkettiges Chlortrioxylradikal^[26] scheinen diese Arbeiten zu bestätigen.^[27] Unsere Ergebnisse zeigen, dass eine allgemeinere Diskussion sowohl über Trioxylradikale ROOO als auch über eine neue Rolle von O_2 in der Atmosphärenchemie zu führen ist.

Experimentelles

$\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ wurden nach Literaturangaben synthetisiert.^[17] Kleine Mengen von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ oder $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ wurden im Verhältnis 1:500 mit Sauerstoff (Messer-Griesheim, Krefeld) verdünnt. Die jeweilige Gasmischung gelangt aus einem Edelstahlvorratsgefäß durch eine Stahlkapillare und die heizbare Quarzdüse auf den im Hochvakuum befindlichen Matrixträger. Für die Thermolyseexperimente waren Temperaturen von 310°C ($\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$) und 260°C ($\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$) erforderlich. Die Photolyseexperimente wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ150, Heraeus, Hanau) unter Verwendung von Kantenfiltern oder Interferenzfiltern durchgeführt (Schott, Mainz). Die Matrixisolationsanlage wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.^[28,29]

Die Matrix-IR-Spektren wurden in Reflexion mit einem IFS-66-v/S-FTIR-Spektrometer (Bruker, Ettlingen), ausgestattet mit einem DTGS-Detektor, einem KBr/Ge-Strahlteiler und einer Transferoptik, aufgenommen. Die Auflösung betrug 0.3 cm^{-1} ($5000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), und es wurden jeweils 64 Spektren addiert. Zur Aufnahme von Ferninfrarotspektren wurden ein F-IR-DTGS-Detektor und ein 6 μm -Mylar/Ge-Strahlteiler eingesetzt und ebenfalls 64 Spektren addiert. Im Spektralbereich von $600\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ betrug die apodisierte Auflösung 1.2 cm^{-1} . UV-Spektren wurden mit einem Lambda-900-UV/Vis-Spektrometer (Perkin-Elmer, Norwalk) unter Verwendung von Quarzfaserkabeln (Hellma, Jena) in Reflexion mit einer Schrittweite von 1 nm bei 1 s Integrationszeit und einer Spaltbreite von 1 nm aufgenommen.

Eingegangen am 15. Mai 2003 [Z51909]

Stichwörter: Atmosphärenchemie · Dichtefunktionalrechnungen · Reaktionsmechanismen · Schwingungsspektroskopie · Trioxylradikale

- [1] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Adv. Photochem.* **1995**, *20*, 79.
- [2] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 215.
- [3] R. Atkinson, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063.
- [4] M. D. King, C. E. Canosa-Mas, R. P. Wayne, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2081.
- [5] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, F. Zabel, *Atmos. Environ. Part A* **1992**, *28*, 1805.
- [6] F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, A. Trojani, *Science* **1999**, *285*, 81.
- [7] B. Nelander, A. Engdahl, T. Svensson, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 403.
- [8] E. Y. Misochko, A. V. Akimov, C. A. Wight, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7972.
- [9] T. W. P. Jungkamp, J. H. Seinfeld, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 371.
- [10] X. Xu, R. P. Müller, W. A. Goddard III, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 3376.
- [11] A. E. Croce, C. J. Cobos, E. Castellano, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 91.
- [12] J. S. Francisco, I. H. Williams, *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 455.
- [13] M. K. W. Ko, N. D. Sze, J. M. Rodriguez, D. K. Weistenstein, C. W. Heisey, R. P. Wayne, P. Biggs, C. E. Canosa-Mas, H. Sidebottom, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 101.
- [14] P. Biggs, C. E. Canosa-Mas, D. E. Shallcross, A. Vipond, R. P. Wayne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2477.
- [15] R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3725.
- [16] M. C. R. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5924.
- [17] G. A. Argüello, H. Willner, F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1195.
- [18] G. A. Argüello, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3466.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [20] J. A. Pople, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [21] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [22] Die berechneten Spindichten für $\text{CF}_3\text{OO}'$ betragen: -0.79 (O'), $+0.85$ (O'), $+0.98$ (O').
- [23] R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1864.
- [24] S. S. Prasad, *Nature* **1980**, *285*, 152.
- [25] D. T. Shindell, *J. Atmos. Chem.* **1997**, *20*, 323.
- [26] R. Kopitzky, H. Grothe, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5601.
- [27] S. S. Prasad, T. J. Lee, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **1994**, *99*, 8225.
- [28] H. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1994**, S. 297.
- [29] S. von Ahsen, J. Hufen, H. Willner, J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1189.