

# 含 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咪唑基团的 联苯乙烯类有机发光材料的合成及其性能研究\*

张锡奇, 杨志涌, 陈美娜, 许炳佳, 张 艺, 池振国, 许家瑞  
(中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室//  
广东省教育厅高分子化学与物理重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 联苯乙烯类衍生物被认为是一类具有实用价值的蓝光电致发光材料, 它具有较优异的综合性能。以联苯乙烯为基础, 利用 Wittig-Horner 反应分别引入 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咪唑基团, 合成了两种联苯乙烯衍生物。利用核磁共振氢谱 ( $^1\text{H NMR}$ )、傅立叶红外光谱 (FT-IR)、质谱 (MS) 和元素分析 (EA) 对所合成产物进行了化学结构的表征; 利用紫外吸光光度法 (UV)、荧光分光光度法 (PL)、热重分析 (TGA)、示差扫描量热法 (DSC)、热台偏光显微镜 (PLM) 和 X-射线衍射 (XRD) 对产物的性能进行了初步的表征。结果表明: 所合成的两个化合物在紫外光激发下均能发射高亮度荧光; 具有较高的热稳定性; 两个化合物均不能结晶, 易溶于二氯甲烷等有机溶剂, 并且容易成膜, 非常适合于旋涂法制备 OLED 器件; 其中含吩噻嗪基的化合物在熔融或冷却过程中均能观察到近晶 A 型液晶结构。

**关键词:** 有机电致发光材料; 联苯乙烯衍生物; 合成; 表征; 液晶性

中图分类号: O832.6 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2009) 06-0058-06

## Synthesis and Properties of New Organic Electroluminescent Materials of the Distyrylarylene Derivatives Containing *N*-hexyl Carbazole and Phenothiazine Structures

ZHANG Xiqi, YANG Zhiyong, CHEN Meina, XU Bingjia, ZHANG Yi, CHI Zhenguo, XU Jiarui  
(PCFM and DSAPM Lab//Materials Science Institute//The School of Chemistry and  
Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Distyrylarylene derivative is one of the most promising blue OLED materials with good film forming ability and high thermal stability. Two compounds were synthesized by introducing the conjugated groups to the distyrylarylene backbone by using Wittig-Horner reactions. Their chemical structures were characterized by  $^1\text{H NMR}$ , IR, MS and EA analyses, and the properties were investigated by UV, PL, TGA, DSC, PLM and XRD analyses. The results showed that (1) two compounds emitted strong fluorescence, and the emitting strength of the compound with phenothiazine structure was stronger than that with carbazole structure; (2) the compounds possessed high thermal stability; (3) the compounds had good solubility in organic solvents and film forming ability, which was advantaged for OLED device fabrication using spin-coating method; (4) the compound containing phenothiazine groups exhibited a Smectic A liquid crystalline phase under hot-stage PLM.

\* 收稿日期: 2009-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50773096); 广东省发展平板显示产业财政扶持资金资助项目 (平板显示产学研合作平台建设); 广东省科技计划资助项目 (2007A010500001-2); 中山大学引进人才启动基金资助项目

作者简介: 张锡奇 (1984 年生), 男, 硕士研究生; 通讯作者: 池振国, 许家瑞; E-mail: chizhg@mail.sysu.edu.cn; xjr@mail.sysu.edu.cn

**Key words:** organic electroluminescent materials; distyrylarylene; synthesis; characterization; liquid crystalline property

邓青云等<sup>[1]</sup>首次报道了第一个有机电致发光二极管(OLED),紧接着,Burroughs等<sup>[2]</sup>首次报道了第一个聚合物的有机高分子电致发光二极管(PLED),此后,有机电致发光材料和器件的研究进入了一个全新的阶段。OLED和PLED等有机电致发光器件由于具有主动发光、广视角、可挠曲等优异性能,可望成为下一代显示技术的核心,具有巨大的市场应用前景,因此,引起了科技界和工业界的极大重视,成为近几年研究的热点之一。

有机电致发光材料是OLED器件的重要组成部分,它直接影响到器件的发光颜色、荧光效率、工作寿命等,而这些都是OLED显示器能否大规模走向产业化的关键。因此,研究开发高效、稳定、长寿命的有机电致发光材料,具有重要的理论意义和

应用价值。从已报道的文献来看,联苯乙烯类衍生物被认为是很有开发前景和实用价值的一类蓝光发光材料<sup>[3]</sup>,它具有较好的综合性能(如良好的成膜性,较好的热稳定性等),因此本论文以联苯乙烯为基础,通过引入吩噻嗪及咪唑等结构,期望能合成出高效稳定的新型电致发光材料。

本文采用Wittig-Horner反应合成了4,4'-二[2-[3-(10-正己基-10H-吩噻嗪)]乙烯基]-1,1'-联苯(a)和4,4'-二[2-(3-N-正己基咪唑)乙烯基]-1,1'-联苯(b)这两个化合物,合成路线见图1。对所合成的产物进行了结构的表征,并对其性能进行了初步的研究。

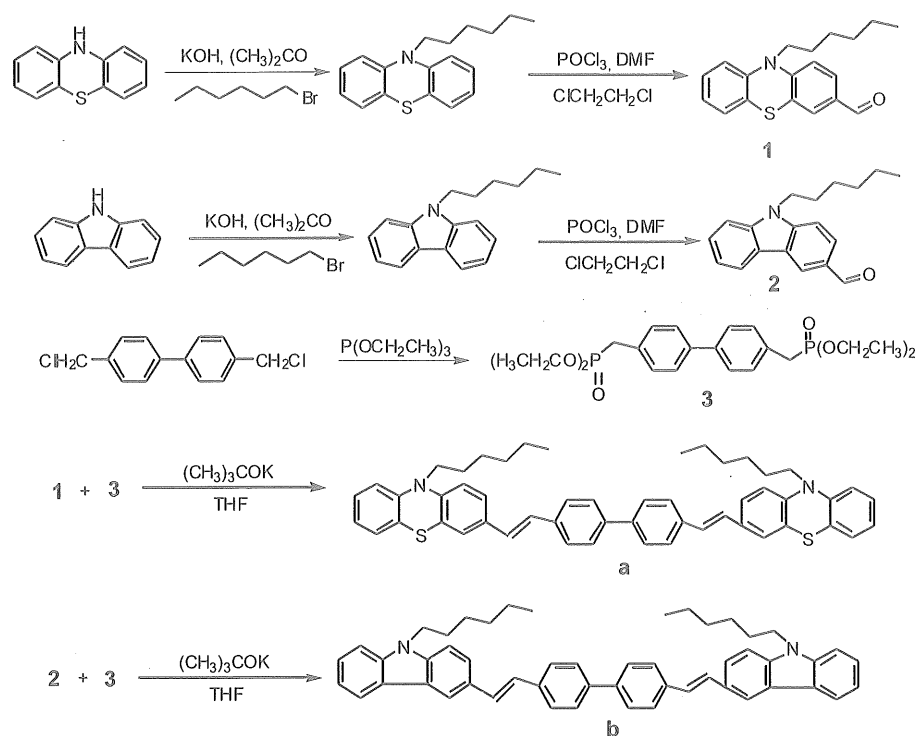


图1 化合物a和b的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of the distyrylarylene derivatives a and b

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与表征

亚磷酸三乙酯(Fluka),  $w \geq 95\%$ ; 叔丁醇钾(Alfa Aesar),  $w \geq 97\%$ ; 4,4'-二(氯甲基)联

苯(江苏省宝应县中宝云鹏化工有限公司),  $w \geq 98\%$ ; 石油醚(广州化学试剂厂), 化学纯; 1-溴己烷(Alfa Aesar),  $w > 99\%$ ; 氢氧化钾(广州化学试剂厂), 分析纯; 丙酮(广州化学试剂厂), 分析纯; 四丁基溴化铵(常州新华活性材料研究

所), 分析纯; *N,N*-二甲基甲酰胺 (广州化学试剂厂), 分析纯, 使用前经过分子筛干燥并减压重蒸; 三氯氧磷 (天津市福晨化学试剂厂), 分析纯; 二氯甲烷 (广州化学试剂厂), 分析纯; 吩噻嗪 (Alfa Aesar),  $w > 98\%$ ; 咪唑 (Alfa Aesar),  $w > 96\%$ ; *N*-正己基吩噻嗪和 *N*-正己基咪唑按文献 [4] 的方法合成; 3-甲酰基-*N*-正己基吩噻嗪 1 和 3-甲酰基-*N*-正己基咪唑 2 按文献 [5] 的方法合成。除特别说明的纯化外, 购得的试剂均直接使用, 没有作进一步纯化处理。

核磁共振谱  $^1\text{H NMR}$  在 Mercury-Plus 300 核磁共振波谱仪 (美国 VARIAN) 上测定, 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 做溶剂; 红外光谱 FT-IR 在 Nexus 670 红外光谱分析仪 (美国 Nicolet 公司) 上测定, KBr 压片; 质谱 MS 在 LCMS-2010A 液相色谱质谱联用仪 (日本岛津) 上测定, 电喷雾电离源 (ESI), 二氯甲烷作溶剂; 元素分析 EA 在 Vario EL 元素分析仪 (德国 Elementar 公司) 上进行, 样品经过提纯并干燥; 利用 UV-3150 紫外可见分光光度计 (日本岛津) 测定产物的紫外可见吸收谱, 样品溶于二氯甲烷中, 配成适当浓度, 以纯溶剂二氯甲烷作参比; 荧光发射光谱在 Cary Eclipse 荧光分光光度计 (澳洲 VARIAN 公司) 上进行, 试样溶于二氯甲烷中, 配成适当浓度, 用 UV 谱上最大吸收波长进行激发。热重分析 TGA 在 TGA Q50 热重分析仪 (美国 TA 公司) 进行, 升温速率为  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气气氛; 示差扫描量热法 DSC 的测定在 TAMDC-SC2910 调制式示差扫描量热仪 (美国 TA 公司) 上进行, 升温和降温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $50\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , 氮气气氛; 样品熔融过程中的结构变化情况的观察在 Orthoplan Pol 热台偏光显微镜 (德国 Leitz 公司) 上进行, 样品的二氯甲烷溶液用滴管滴一滴在圆形盖玻片上, 等溶剂挥发完后再盖上一片另一盖玻片, 放在热台偏光显微镜热台上在氮气气氛中加热和降温观察, 并拍摄照片。

### 1.2 4, 4'-双 (磷酸二乙酯) 联苯 3 的合成<sup>[6]</sup>

将 5 g (20 mmol) 4, 4'-二 (氯甲基) 联苯和 17 mL (100 mmol) 亚磷酸三乙酯加入 100 mL 三颈瓶中, 在氩气氛下加热到  $140\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温搅拌反应 7 h。然后停止加热, 自然冷却到室温, 有大量白色沉淀析出。于反应瓶中加入 50 mL 石油醚并搅拌 10 min, 抽滤并用适量石油醚洗涤 3 次, 得粗产品; 粗产品用适量乙酸乙酯溶解, 再将其倒入 100 mL 石油醚中, 析出产物, 抽滤并洗涤多次, 真空干燥后得白色固体产物 7.68 g, 产率 85%。

### 1.3 联苯乙烯衍生物 a 和 b 的合成

在三颈瓶中加入 0.4 mmol 4, 4'-双 (磷酸二乙酯) 联苯 3、1.6 mmol 醛 1 或 2 和 20 mL 四氢呋喃 (THF), 搅拌使之溶解。加入 1.6 mmol 叔丁醇钾 (*t*-BuOK), 在氩气氛下室温搅拌 12 h。然后向三颈瓶中加入乙醇, 析出沉淀, 抽滤, 再用乙醇洗涤多次, 真空干燥得粉末固体。

化合物 a: 亮黄色固体, 产率 92%。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.90 (t, 6H), 1.25~1.38 (m, 8H), 1.45 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 3.85 (t, 4H), 6.77~6.98 (m, 6H), 6.98~7.21 (m, 8H), 7.26~7.37 (m, 4H), 7.50~7.66 (m, 8H); IR (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 020, 2 953, 2 926, 2 853, 1 596, 1 573, 1 500, 1 464, 1 400, 1 364, 1 332, 1 248, 1 192, 1 133, 1 102, 1 039, 963, 856, 815, 745;  $m/z$ : 767 ( $\text{M}^+$ ); 元素分析测定值 (括号里的数值为计算值)  $w/\%$ : C 81.06 (81.20), H 6.85 (6.81), N 3.57 (3.64) S 8.35 (8.34)。

化合物 b: 黄色固体, 产率 99%。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.88 (t, 6H), 1.19~1.50 (m, 12H), 1.90 (m, 4H), 4.31 (t, 4H), 7.13~7.30 (m, 8H), 7.33~7.51 (m, 6H), 7.58~7.74 (m, 8H), 8.13 (d, 2H), 8.25 (s, 2H); IR (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 024, 2 954, 2 927, 2 855, 1 623, 1 596, 1 494, 1 467, 1 383, 1 348, 1 331, 1 241, 1 219, 1 155, 1 123, 963, 856, 814, 744;  $m/z$ : 705 ( $\text{M}^+$ ); 元素分析测定值 (括号里的数值为计算值)  $w/\%$ : C 88.53 (88.59), H 7.40 (7.43), N 3.98 (3.97)。

## 2 结果与讨论

化合物 a 和 b 分别是含吩噻嗪和咪唑结构的联苯乙烯衍生物, 两者在化学结构比较相似, 但是前者比后者多了一个 S 原子。从分子空间结构看, 咪唑是的三个环处于同一个平面, 而吩噻嗪的三个环是不共平面, 呈扭曲的空间结构。因此, 由于中间环的不同导致两者分子空间结构上的差别, 将进一步影响到它们的性能。

### 2.1 UV-PL 比较

从紫外可见吸收谱图看 (图 2, a 和 b 的浓度均为  $4.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ ), 带吩噻嗪结构的化合物 a 与带咪唑结构的化合物 b 比较, 最大吸收波长前者比后者约红移 15 nm。这是因为, 在化学结构上, 带吩噻嗪结构的化合物比带咪唑结构的化合物

多一个硫原子,由于硫的孤对电子和两个苯环产生p- $\pi$ 共轭,从而导致紫外可见吸收向长波方向移动。同样道理,从荧光发射谱可以看到(图3, a和b的浓度均为 $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L),无论在溶液状态还是固体薄膜状态,带吩噻嗪结构的化合物的最大荧光发射波长比带咪唑结构的化合物长,在溶液中和固体薄膜状态分别相差77和53 nm。相对于吩噻嗪结构,咪唑结构是个刚性的平面结构,是一个大的共轭体系,离域电子更容易被激发后产生荧光<sup>[7]</sup>;但是在固体状态,咪唑的平面结构使得化合物b更容易堆砌,易导致荧光淬灭。因此,引入吩噻嗪结构,对于提高固体薄膜器件的荧光效率是有利的。

从荧光发射光谱还可以看到,对同一化合物,化合物a的固体薄膜与其在溶液相比,发生了蓝移,而化合物b则发生了红移。同样是因为吩噻嗪结构为非平面结构,在固相时,它的非平面空间结构阻止了分子间的 $\pi$ 键聚集,减弱了分子间的相互作用,使带隙变宽,从而产生蓝移;而咪唑结构平面性好,在固相时易堆积,分子间作用力强,使

带隙变窄,产生红移。

从紫外可见吸收谱图中还可以看到,两种产物的UV曲线从左到右都存在3个吸收带,分别是K吸收带、B吸收带和R吸收带。K吸收带为苯型和乙烯型的共轭双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收;B吸收带为整个分子内大 $\pi$ 共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收;R吸收带为带孤对电子的N或S原子与苯环p- $\pi$ 共轭的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收<sup>[8]</sup>。

## 2.2 热性能比较

从热重分析结果可以看到(图4),化合物a和b均具有较高的热分解温度,失重5%的温度分别是377和430.8 $^{\circ}\text{C}$ ,为制作高稳定性器件创造了条件。相对来说,含咪唑结构的化合物b的热稳定性的较高。从图5看到,化合物a和b在DSC升温过程表现出来的熔点分别是179和137 $^{\circ}\text{C}$ ,显然化合物b具有较高的熔点;但从DSC降温过程可以看到,化合物a和b的结晶温度分别是126和119 $^{\circ}\text{C}$ ,化合物b虽然有较高的熔点,但是它的结晶温度更低,也就是它具有更大的过冷度( $\Delta T = 60^{\circ}\text{C}$ )。这可能是带咪唑结构的化合物b由于其平面性好,刚性较大,在熔融状态下黏度较大,结晶较难,所以出现了较大的过冷度。同时由于其平面性好,堆砌较为规整,所以它的熔点较高。

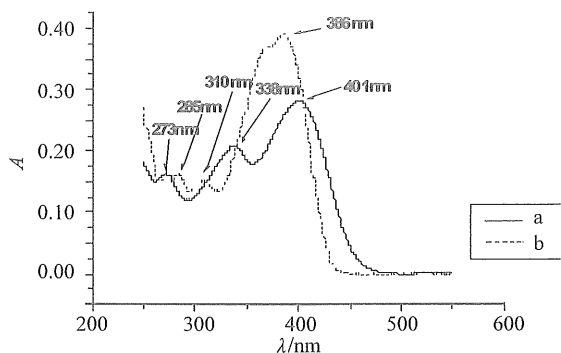


图2 化合物a和b的紫外吸收光谱  
Fig. 2 The UV spectra of compounds a and b in the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution

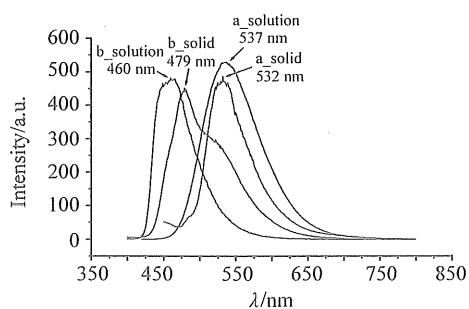


图3 化合物a和b在固体和溶液状态的荧光发射光谱  
Fig. 3 The PL spectra of the compounds a and b in the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution and solid state

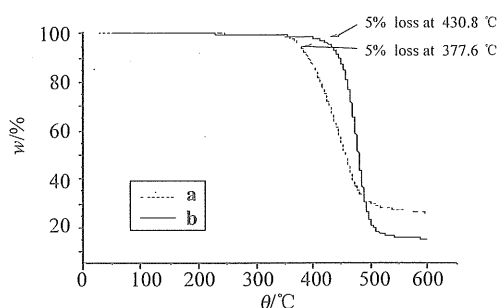


图4 化合物a和b的热重分析曲线  
Fig. 4 TGA curves of the compounds a and b

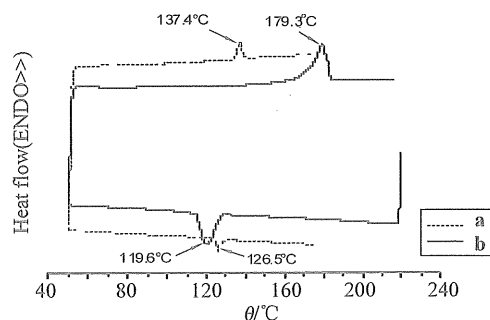


图5 化合物a和b的升温 and 降温 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of the compounds a and b

### 2.3 PLM 观察

在热台偏光显微镜下观察发现, 化合物 **a** 在从熔体冷却过程中出现扇形的液晶织构 (图 6a), 这是典型的近晶 A 型 (SmA) 织构<sup>[9]</sup>; 而化合物 **b** 在熔体冷却过程没有见到这种液晶织构 (图 6b)。我们认为化合物 **a** 所含的吩噻嗪结构的非平面空间结构使得它难以形成完善的三维晶体结构, 而呈现二维的近晶相液晶结构。化合物 **a** 不仅具有发射荧光性能, 同时具有液晶性, 因此把发光性和液晶性相结合, 可望用于制备直接发射偏振光的发光器件。

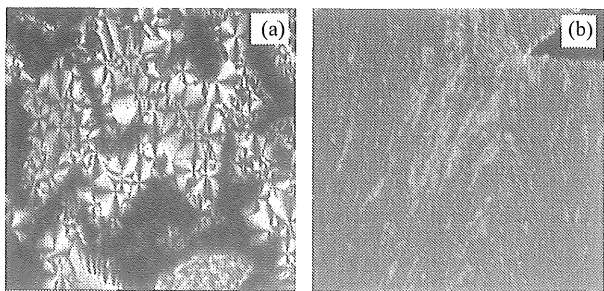


图 6 化合物 **a**(a) 和 **b**(b) 样品的热台偏光显微镜照片  
Fig. 6 The PLM images of **a** and **b**

### 2.4 XRD 比较

图 7 和图 8 分别是化合物 **a** 和 **b** 原始粉末样品的广角 X 射线衍射和小角 X 射线衍射图。从衍射曲线上可以看到, 两个样品在  $2\theta$  为  $20^\circ$  有一个弥散峰, 在广角和小角范围内未见有其它较强的衍射峰, 说明这两个原始样品的均具有较低的结晶性, 作为发光材料是非常有利的。比较图 7 中的两条衍射曲线可以看到, 带咪唑结构的化合物 **b** 在  $2\theta$  等于  $25^\circ$  附近出现两个肩峰, 说明它的结晶性比 **a** 的稍好, 这与化合物 **b** 所带的平面咪唑结构有关, 这种平面结构相对于吩噻嗪扭曲空间结构, 分子间较易堆积, 结晶性提高。

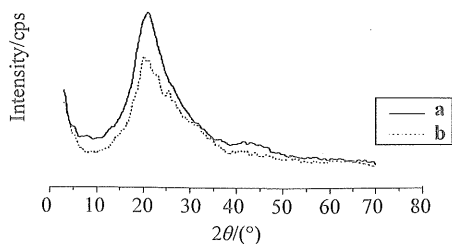


图 7 化合物 **a** 和 **b** 的广角 x-射线衍射曲线  
Fig. 7 WAXD powder patterns of **a** and **b**

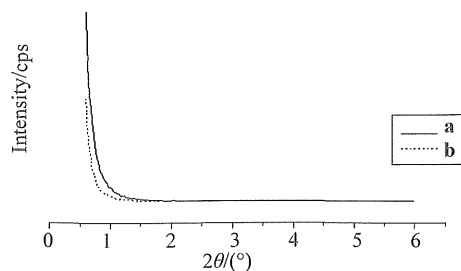


图 8 化合物 **a** 和 **b** 的小角 X-射线衍射曲线  
Fig. 8 SAXD powder patterns of **a** and **b**

## 3 结 论

本实验利用 Wittig-Horner 反应合成 2 种新的联苯乙烯类衍生物, 并对它们进行了结构表征和性能的初步研究。

荧光发射性能表明, 在溶液中化合物 **b** 荧光发射的强度高于化合物 **a**, 但是在固体薄膜状态, 化合物 **a** 的荧光发射强度高于化合物 **b**, 说明引入吩噻嗪结构有利于提高 OLED 的荧光发光效率。热性能研究表明, 所合成的分子具有较高的热稳定性; 化合物 **b** 具有较大结晶过冷度。化合物 **a** 可得到近晶 A 型 (SmA) 液晶织构。X 射线衍射结果表明, 所合成的化合物具有较低的结晶性, 适合于作为 OLED 器件的发光材料。

所合成的产物分子在有机溶剂中溶解度较高, 成膜性较好, 很适合用旋涂法制备 OLED 器件。

### 参考文献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescence diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51: 913-915.
  - [2] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. Nature, 1990, 347(6293): 539-541.
  - [3] HOSOKAWA C, HIGASHI H, NAKAMURA H, et al. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant [J]. Applied Physics Letters, 1995, 67 (26): 3853-3855.
  - [4] 邓崇海, 胡寒梅, 邵国泉. 咪唑 *N*-取代衍生物的合成 [J]. 合肥学院学报: 自然科学版, 2006, 16(2): 33-35.
- DENG Chonghai, HU Hanmei, SHAO Guoquan. Synthesis *N*-substituted carbazole derivatives by  $S_N1$  reaction [J]. J Hefei University: Natural Sciences, 2006, 16 (2): 33-35.

(下转第 68 页)

- namoyl-cyclopeptide containing an allenic ether from the fungus *Xylaria* sp. (#2508) from the South China Sea [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(3): 449-451.
- [7] SINGH S B, ZINK D L, LIESCH J M, et al. Structure and chemistry of apicidins, a class of novel cyclic tetrapeptides without a terminal  $\alpha$ -keto epoxide as inhibitors of histone deacetylase with potent antiprotozoal activities [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(3): 815-825.
- [8] 韦进钟, 林庆华, 谢明权. 组蛋白脱乙酰酶抑制剂 apicidin 及其类似物的抗原虫与抗肿瘤作用研究进展 [J]. *中国新药杂志*, 2005, 14(2): 146-150.  
WEI Jinzhong, LIN Qinghua, XIE Mingquan. Advances of novel HDAC inhibitor apicidin and its analogues as anti-protozoan and anti-neoplastic agents [J]. *Chinese New Drugs Journal*, 2005, 14(2): 146-150.
- [9] 李厚金, 林永成, 刘晓红, 等. 红树林内源真菌 2524 号的肽类成分(I) [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2002, 41(1): 110-112.  
LI Houjin, LIN Yongcheng, LIU Xiaohong, et al. The peptides from mangrove endophytic fungus No. 2524 (I) [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2002, 41(1): 110-112.
- [10] BELL R, VIBRINDOLE A. A metabolite of the marine bacterium, *Vibrio parahaemolyticus* isolated from the toxic mucus of the boxfish *Ostracion cubicus* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(11): 1589-1590.
- [11] DANIELA H, SABINE L, ANGELIKA B, et al. Diastereoselective alkylation of a proline derived bicyclic lactim ether [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2006, 89(9): 1894-1909.
- [12] TIMO S, THOMAS H. Structures, sensory activity, and dose/response functions of 2,5-diketopiperazines in roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(18): 7222-7231.
- [13] MOSMANN T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays [J]. *J Immunol Methods*, 1983, 65(1/2): 55-63.

(上接第62页)

- [5] CHO M J, KIM J Y, KIM J H, et al. Heterocyclic nonlinear optical chromophores composed of phenothiazine or carbazole donor and 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2005, 26(1): 77-84.
- [6] 郑新友, 吴有智, 朱文清, 等. 联苯乙烯类蓝色发光材料 DPVBi 的合成及发光性质研究 [J]. *发光学报*, 2003, 24(3): 265-269.  
ZHENG Xinyou, WU Youzhi, ZHU Wenqing, et al. Synthesis and luminescent properties of distyrylarylene derivative blue emitting material DPVBi [J]. *Chinese J Luminescence*, 2003, 24(3): 265-269.
- [7] 于凯, 关淑霞, 张宏伟, 等. 有机光致发光材料的研究进展 [J]. *哈尔滨师范大学: 自然科学学报*, 2006, 22(3): 70-73.  
YU Kai, GUAN Shuixia, ZHANG Hongwei, et al. Progress on organic luminous materials [J]. *J Harbin Normal University: Natural Sciences*, 2006, 22(3): 70-73.
- [8] 薛照明, 张宣军, 田玉鹏. 含 S,N 吩噻嗪衍生物及其配合物的合成、光谱、非线性光学性质研究及理论计算 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004(6): 704-707.  
XUE Zhaoming, ZHANG Xuanjun, TIAN Yupeng. Synthesis, spectra, nonlinear optical properties and theoretical calculations of metal complexes containing phenothiazine ligand [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004(6): 704-707.
- [9] INGO D. *Textures of liquid crystals* [M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 195.