

Electrochemical Metallization with Ni(II) from 5,10,15,20-Tetraquis(p-hydroxyphenyl)porfirin

E.N. Aguilera, L.M. Blanco, * A.M. Huerta, L.A. Obregón

Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Guerrero y Progreso S/N. Col Treviño, C.P. 64570, Monterrey, N.L. México

Received 25 April 2008; accepted 10 December 2009

Abstract

The electro-synthesis of a nickel metalloporphyrin by using the 5,10,15,20-tetraquis(p-hydroxyphenyl)porphyrin (TPPOH) as binding agent is reported. Before the electrosynthesis, cyclic voltammetry technique was applied to establish the best conditions for the electrochemical reduction of the porphyrin to the di-anion radical. The electrosynthesis of the metalloporphyrin was done under the conditions found from voltammetry. The electrolysis was performed in a non-divided cell, with a nickel sacrificial anode and at controlled potential, in order to favouring the chemical formation of the metal-complex by reaction between the porphyrin dianion radical and Ni(II) ions, both of them electro-generated during the process. The effect of the use of an ultrasonic wave of 20 kHz in the metalloporphyrin electro-synthesis process was studied. The porphyrin, of free base, and the products obtained in both the absence and the presence of ultrasonic were characterized through Atomic Absorption, UV-Visible, IR and elemental analysis. The results of this characterization make available to establish that the process leads to the formation of the metalloporphyrin of Ni(II) with TPPOH, with an electrolytic efficiency greater than 80%. The application of the 20 kHz ultrasonic wave at the amplitude of the study favoured the yield of the reaction and did not lead to changes in the electrochemical mechanism.

Keywords: 5,10,15,20-tetraquis(p-hydroxyphenyl)porphyrin, nickel metalloporphyrins, electrosynthesis, sonic-electrochemistry, sonic-chemistry.

Introducción

Los primeros estudios acerca de las porfirinas y sus derivados, se han enfocado principalmente a la obtención de metaloporfirinas por vía química directa, haciendo reaccionar sales metálicas con las bases libres de las porfirinas. Este método de síntesis es el más utilizado para preparar metaloporfirinas, a pesar de

* Corresponding author. E-mail address: leonyjerez@gmail.com

presentar ciertas desventajas, como son, velocidades de reacción lentas, rendimientos bajos y productos de baja pureza [1-7].

La electrosíntesis es una ruta alternativa para la obtención de metaloporfirinas. Las ventajas de la aplicación de esta técnica incluyen, entre otras: altos rendimientos, mayor pureza en los productos obtenidos, condiciones de reacción suaves, así como tiempos cortos de reacción. Sin embargo, esta técnica ha sido poco explotada y en muy pocos trabajos se ha reportado la obtención de metaloporfirinas por vía electroquímica [8-9].

En [10] se informa acerca de la electrosíntesis de un metalocomplejo de níquel con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina para modificar un electrodo de carbón vítreo, para su uso como sensor de contaminantes clorados. El proceso fue llevado a cabo en una celda no dividida, empleando acetonitrilo como disolvente y aplicando una corriente de 20 mA durante 15 minutos. Los resultados de la caracterización del producto obtenido, revelaron la formación de un metalocomplejo de níquel, no de una metaloporfirina. Los autores atribuyeron la formación del metalocomplejo a la reducción de los grupos hidroxilo de los sustituyentes fenólicos de la porfirina, facilitando la complejación de éstos con el metal, en lugar de con el anillo porfirínico.

K.M. Kadish y M.Ferhat [11] en un estudio electroquímico por voltamperometría cíclica realizado a tres metaloporfirinas de Ni en DMF, usando un electrodo de disco rotatorio y perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte, señalaron que las metaloporfirinas pueden ser reducidas u oxidadas por transferencia de uno o más electrones, para formar radicales aniónicos o catiónicos π . De acuerdo con esto, la imposición del potencial de formación del radical aniónico π de la porfirina de base libre, durante el proceso de electrosíntesis, facilitará la inserción del ion Ni (II) en la cavidad de la porfirina.

Por otra parte, los primeros reportes acerca del efecto del ultrasonido en reacciones electroquímicas, según indica Walton [12], datan de 1934, cuando Moriguchi reportó el mejoramiento de la hidrólisis del agua mediante el uso de ultrasonidos. De acuerdo con esto, se puede predecir un gran número de efectos del ultrasonido en los sistemas electroquímicos. Entre ellos, el mejoramiento de la hidrodinámica y del transporte de masa, tanto en sistemas acuosos como no acuosos; la alteración de los gradientes de concentración en varios puntos de los perfiles de concentración, con la consecuente modificación de los regímenes cinéticos y de los productos de reacción; la limpieza de las superficies de los electrodos y la formación de especies electroactivas en condiciones que no pueden ser generadas en sistemas silentes

Este trabajo se centra en la obtención de una metaloporfirina de Ni (II) con la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina (TPPOH), por reacción del radical dianión de la porfirina con los iones Ni (II), ambos electrogenerados en el proceso de electrosíntesis a potencial impuesto. Asimismo, se reporta el efecto de la aplicación de una onda ultrasónica de 20 kHz en el proceso de electrosíntesis de la metaloporfirina y los resultados de la caracterización de las metaloporfirinas electrosintetizadas.

Parte experimental

Previo a la electrosíntesis, se realizó el estudio electroquímico de la porfirina de base libre por voltamperometría cíclica. Para este propósito, se preparó una disolución 2 mM de la TPPOH y 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) en 10 mL de DMF. Se utilizó un sistema convencional de 3 electrodos, que consistió de un electrodo de carbón vítreo (CV) como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como electrodo auxiliar y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia. Las medidas fueron llevadas a cabo en un Potenciostato/Galvanostato Epsilon (BAS). Las curvas I vs. E fueron registradas para velocidades de barrido de 0.5 V/s. Todos los potenciales se reportan con respecto al electrodo de pseudoreferencia de Fc/Fc⁺.

La electrosíntesis se realizó en una celda no dividida, conformada por un electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de gran área superficial, una lámina de níquel de 2 x 3 cm² y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia. Para la electrólisis se utilizaron 75 mL de una disolución 1 mM de la porfirina de base libre y 0.1 M de PTBA en DMF como material de partida. La electrosíntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y a potencial constante. Para la electrólisis a potencial controlado en presencia de una onda ultrasónica, se introdujo en la celda de electrólisis un sonotrodo de 1/8 de pulgada de diámetro. Se utilizó un sonificador Fisher Scientific Modelo 500 y se irradió el medio con una onda ultrasónica de 20 kHz y amplitud de 20%.

Los productos electrosíntetizados fueron recuperados del medio de reacción mediante la eliminación del disolvente, por rotavaporación y precipitación de las metaloporfirinas con agua. Los productos sólidos obtenidos fueron lavados con CH₂Cl₂ y secados al vacío. Para la determinación cuantitativa de Ni por Absorción Atómica, los productos sólidos y secos fueron digeridos en HNO₃ concentrado. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Termo Elemental, modelo Solaar S4. El análisis elemental de los productos se realizó en un Analizador CHNS/O Perkin Elmer Serie II modelo 2400. Los espectros UV-Visible de los materiales de partida y de los productos de reacción fueron obtenidos en un Espectrofotómetro UV Cary 100 CONC marca Varian. La caracterización, por espectroscopia IR, de los productos de reacción se realizó en pastilla de KBr utilizando un espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27.

Los resultados de la caracterización de los productos de electrosíntesis fueron comparados con los datos obtenidos de la caracterización de un patrón 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Ni(II) adquirido comercialmente.

Resultados y discusión

Estudio electroquímico

La Fig. 1 muestra el voltamperograma cíclico, iniciado en dirección negativa, de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s. A potenciales negativos, la TPPOH presenta dos procesos de reducción en Epc₁ = -75 mV y en Epc₂ = -222 mV. Estos procesos son similares a los que presenta la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP), a potenciales negativos, en Epc₁ = -20 mV y Epc = -219 mV (Fig. 2). De acuerdo con [11], estos procesos

corresponden a la formación del radical dianión porfirínico, el cual está involucrado directamente con el mecanismo de síntesis de la metaloporfirina.

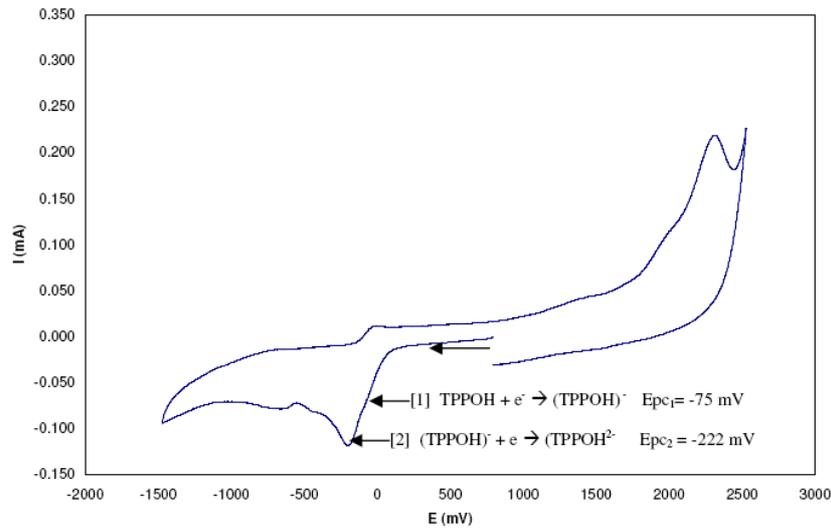


Figura 1. Voltamperograma cíclico de TPPOH en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc⁺); sentido del barrido: ←.

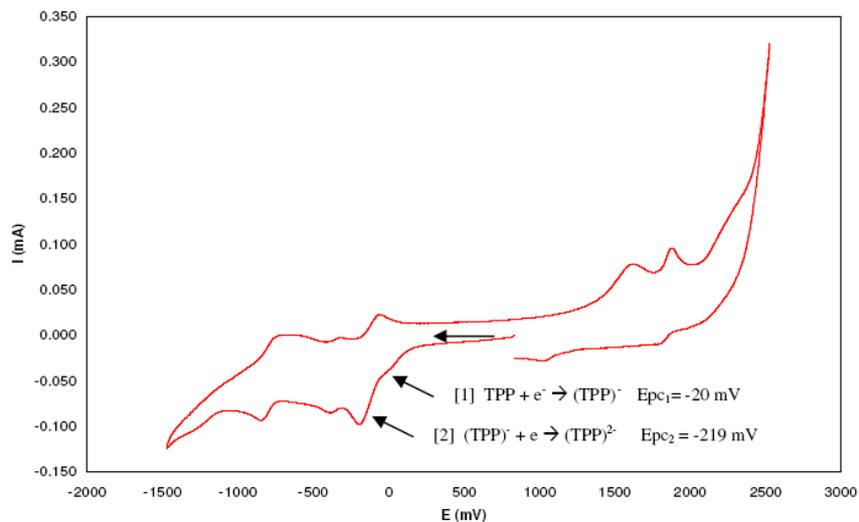


Figura 2. Voltamperograma cíclico de la TPP en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc⁺); sentido del barrido: ←.

La Fig. 3 muestra los voltamperogramas cíclicos, iniciados en dirección negativa, de las porfirinas TPP y TPPOH, respectivamente. Como se observa, a diferencia de la TPP, la TPPOH presenta un pico de oxidación en Epa= 2236 mV. Este proceso se puede relacionar con la electrooxidación de los grupos OH de los sustituyentes fenólicos de la porfirina, los cuales dan lugar a grupos carbonilo [13]. Asimismo, se pueden apreciar dos hombros solapados con este pico, que corresponden con los procesos de oxidación que presenta el anillo porfirínico de TPP y que se presentan en todas las porfirinas para dar lugar a la formación de radical π catión.

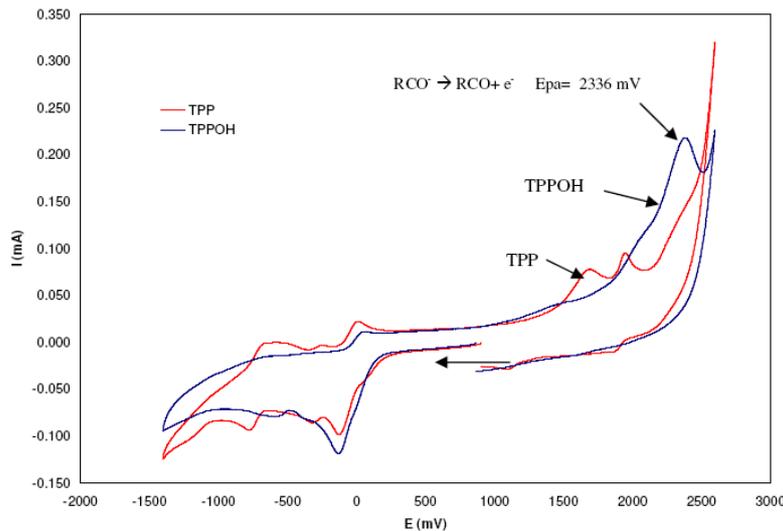


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc⁺); sentido del barrido: ←.

En la Fig. 4 se muestran los voltamperogramas cíclicos, iniciados en dirección positiva, de las mismas porfirinas. Del análisis de éstos, se puede observar, en el caso de la TPPOH, la presencia de tres procesos de reducción correspondientes a los potenciales, $E_{pc1} = -141$ mV, $E_{pc2} = -331$ mV y $E_{pc3} = -782$ mV. Este último proceso de reducción no se presenta para el caso de la porfirina TPP y se atribuye a la reducción de los carbonilos de los sustituyentes fenólicos, electrogenerados al barrer el potencial, al inicio, en la dirección positiva. Esto confirma que los dos primeros procesos de reducción de la TPPOH están relacionados con la formación del radical dianión porfirínico.

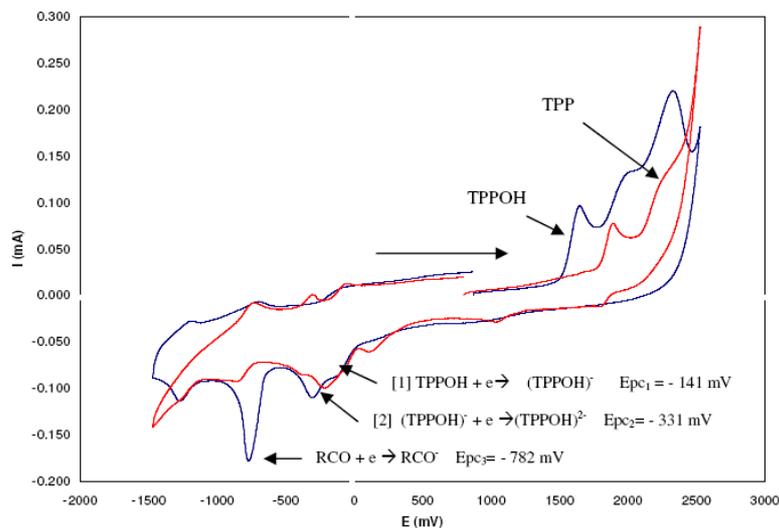


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de TPP y TPPOH en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc⁺); sentido del barrido: →.

Del análisis de estos datos se puede inferir que se puede electrogenerar el radical dianión $(TPPOH)^{2-}$ a valores de potenciales ligeramente más negativos que el potencial de pico correspondiente a -222 mV y esperar que tenga lugar la

reacción con los iones Ni(II) electrogenerados por el ánodo de sacrificio de Ni, para obtener por vía química la reacción de formación de la metaloporfirina de interés.

Electrosíntesis y caracterización de los productos

Electrosíntesis en ausencia de ultrasonido

La electrosíntesis de la metaloporfirina se llevó a cabo a un potencial impuesto de -300 mV. En todos los experimentos realizados se pudo apreciar un cambio visual en la disolución de la porfirina, de púrpura a rojo intenso. El análisis espectrométrico, por absorción atómica del níquel en el producto obtenido fue de 7.93% de Ni, que corresponde a una relación metal:ligante de 1:1.

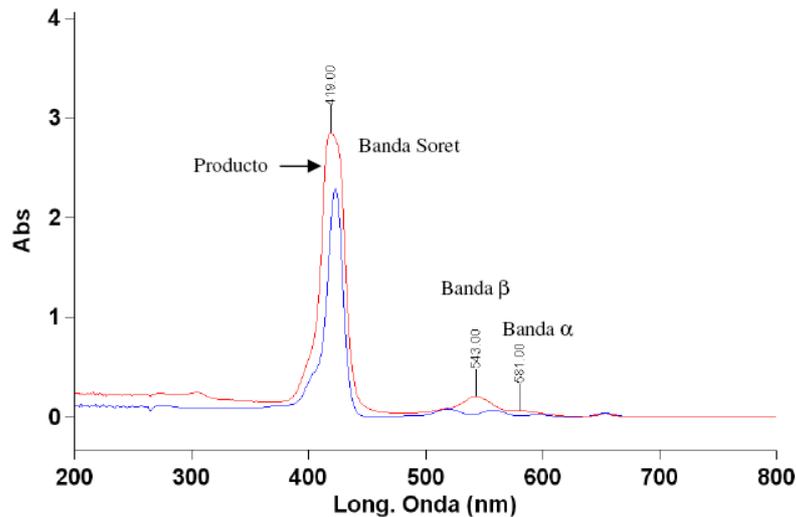


Figura 5. Espectros UV-visible de la porfirina de base libre (TPPOH) y de la metaloporfirina de Ni (II) obtenida por electrosíntesis a potencial impuesto, sin aplicarle una onda ultrasónica.

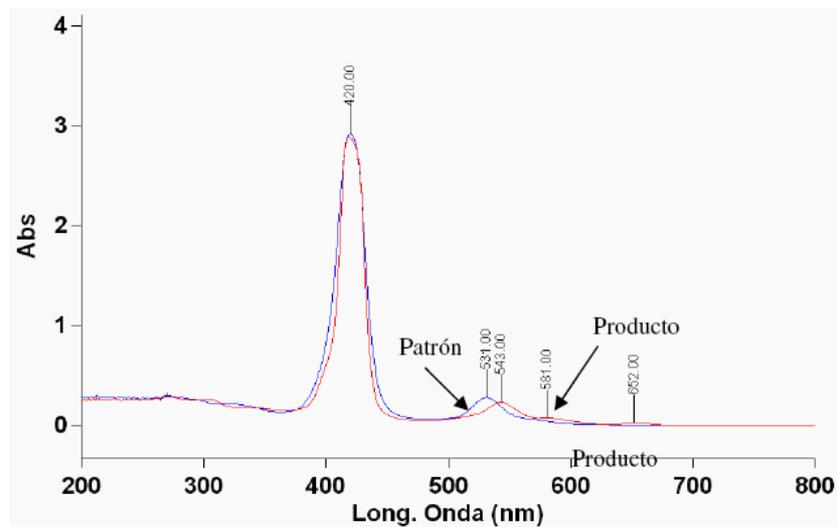


Figura 6. Espectros UV-visible del producto de electrosíntesis a potencial impuesto sin aplicarle una onda ultrasónica y del patrón comercial.

En la Fig. 5 se muestra el espectro UV-visible de porfirina de base libre (TPPOH) y del producto de electrosíntesis. Se puede apreciar que el producto de electrosíntesis presenta dos bandas de absorción en 543 y 581 nm (Banda β y banda α , respectivamente) en el intervalo de longitudes de onda en que aparecen las bandas Q de la porfirina de base libre. Asimismo, en el espectro de la metaloporfirina de Ni(II) adquirida comercialmente (patrón), se observa también la desaparición de las bandas Q y la aparición de la banda β a 531 nm (Fig. 6). Este hecho evidencia el incremento en la simetría, que experimenta la TPPOH (de D2h a D4h) por la inserción del Ni en la cavidad porfirínica y la obtención de la metaloporfirina de interés. Se puede observar, además, que existe un ligero corrimiento batocrómico en la longitud de onda de absorción de la banda β del producto, con respecto a la del patrón. Las posibles causas que motivan este desplazamiento no están del todo aclaradas, pero uno de los factores incidentes pudiera ser la pureza del producto electrosintetizado, aspecto éste de interés en la continuación del trabajo futuro.

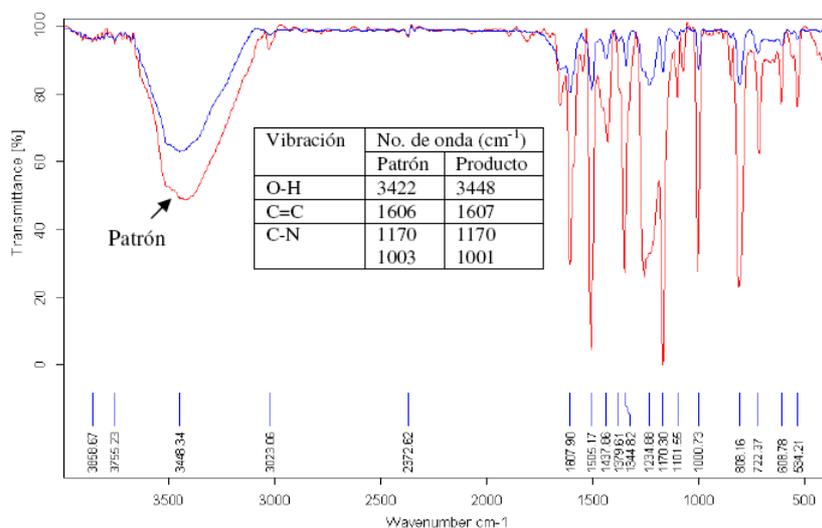


Figura 7. Espectros IR de la metaloporfirina de Ni(II) obtenida por electrosíntesis a potencial controlado sin aplicarle una onda ultrasónica y del patrón comercial.

Los espectros IR del producto y del patrón comercial se muestran en la Fig. 7. Existe una alta correspondencia del espectro del producto con el del patrón comercial. En ambos espectros se pueden apreciar las absorciones de tensión características de los enlaces O-H (de 3200 a 3500 cm⁻¹), que evidencian que el Ni se coordinó en la cavidad de la porfirina y no con los OH de los sustituyentes fenólicos, como se indica en [10]. Asimismo, se puede observar que las vibraciones de desdoblamiento y torsión de los enlaces C-N del patrón y del producto de electrosíntesis sin aplicarle una onda ultrasónica, se encuentran ligeramente desplazadas hacia frecuencias mayores en relación con las de la porfirina de base libre (de 1168 a 1170 cm⁻¹ y de 968 a 1001 cm⁻¹, respectivamente), debido a cambios en la constante de fuerza de los enlaces C-N por la coordinación del ion metálico. La eficiencia de la electrosíntesis fue del 82%.

Electrosíntesis asistida por una onda ultrasónica de 20 kHz

La Tabla 1 muestra un resumen de los resultados de la caracterización de los productos de electrosíntesis obtenidos. Existe una alta correspondencia entre las frecuencias de las vibraciones de los enlaces C-N del producto de electrosíntesis, después de aplicarle una onda ultrasónica y el patrón comercial. Estos datos confirman la obtención de la misma metaloporfirina en el proceso de electrosíntesis sin la asistencia de una onda ultrasónica, por lo que se puede inferir que la asistencia de una onda ultrasónica al proceso de electrosíntesis de la metaloporfirina, no conduce a cambios en el mecanismo de reacción.

Tabla 1. Resultados de la caracterización de los productos de electrosíntesis.

Técnica de caracterización	Característica	Resultado		
		Patrón	Producto sin onda ultrasónica	Producto con onda ultrasónica
Absorción atómica	Contenido de Ni Relación M:L	8.40% 1:1	7.93% 1:1	8.20% 1:1
Espectroscopia UV-Visible	Banda Soret	417 nm	419 nm	421 nm
	Banda β	531 nm	543 nm	542 nm
Espectroscopia IR	O-H	3422 cm^{-1}	3448 cm^{-1}	3296 cm^{-1}
	C=C	1606 cm^{-1}	1607 cm^{-1}	1609 cm^{-1}
	C-N	1170 cm^{-1}	1170 cm^{-1}	1170 cm^{-1}
		1003 cm^{-1}	1001 cm^{-1}	1000 cm^{-1}
Análisis elemental	C	64.0 %	57.9 %	64.9 %
	H	3.5 %	5.1 %	3.9 %
	N	8.7 %	6.2 %	8.0 %
	Fórmula molecular aproximada	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sin embargo, existe una diferencia notable en las frecuencias de las tensiones de los enlaces O-H entre el patrón comercial (3422 cm^{-1}) y el producto de electrosíntesis después de aplicarle una onda ultrasónica (3296 cm^{-1}). La causa de esta diferencia, podría atribuirse a la tendencia a la asociación polimérica y la magnitud de ésta, a la de los grupos OH fenólicos por la formación de puentes de hidrógeno, lo cual provoca corrimientos de estas bandas a frecuencias menores [14]. Es necesario, no obstante, en la continuación de esta investigación, profundizar en el efecto del ultrasonido en la posible tendencia a la asociación polimérica de la molécula, por la presencia de los grupos OH y la formación de estos puentes de hidrógeno.

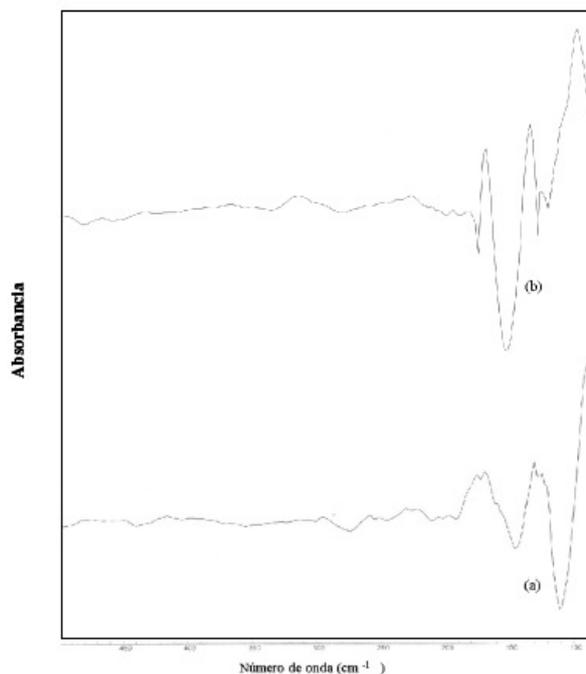


Figura 8. Espectros de absorción IR en la región de 500 a 90 cm^{-1} : (a) porfirina de base libre (TPPOH), (b) patrón comercial (Ni-TPPOH).

La Fig. 8 muestra los espectros de la porfirina de base libre (TPPOH) y del patrón comercial (Ni-TPPOH) en la región de 500 a 90 cm^{-1} . Como se puede apreciar, en el rango comprendido entre 200 y 90 cm^{-1} , existen diferencias significativas en cuanto al patrón de absorción de ambos compuestos. En el espectro del patrón comercial (Fig. b) se observan cuatro bandas de absorción bien definidas ubicadas alrededor de los 170, 135, 120 y 95 cm^{-1} . La intensidad y forma de estas absorciones difiere de las de la porfirina de base libre y es de esperarse que en este rango, se encuentre la frecuencia de absorción de los enlaces Ni-N para esta tetrafenilporfirina, en particular. Asimismo, en la Fig. 9, se puede apreciar que el patrón de absorción de los productos de electrosíntesis en esta región del IR, se corresponde aceptablemente con el del patrón comercial. Las Fig. 10 y 11 muestran el comportamiento electroquímico de los productos de electrosíntesis, en el sentido de la reducción y la oxidación, respectivamente. Ambos productos presentan los mismos procesos de oxidación y reducción que el patrón comercial. Estos resultados confirman nuevamente la obtención de la metaloporfirina y que la metalización electroquímica en presencia de una onda ultrasónica, conduce a la formación de la misma metaloporfirina obtenida sin la asistencia de ésta. La eficiencia del proceso de electrosíntesis fue del 99%.

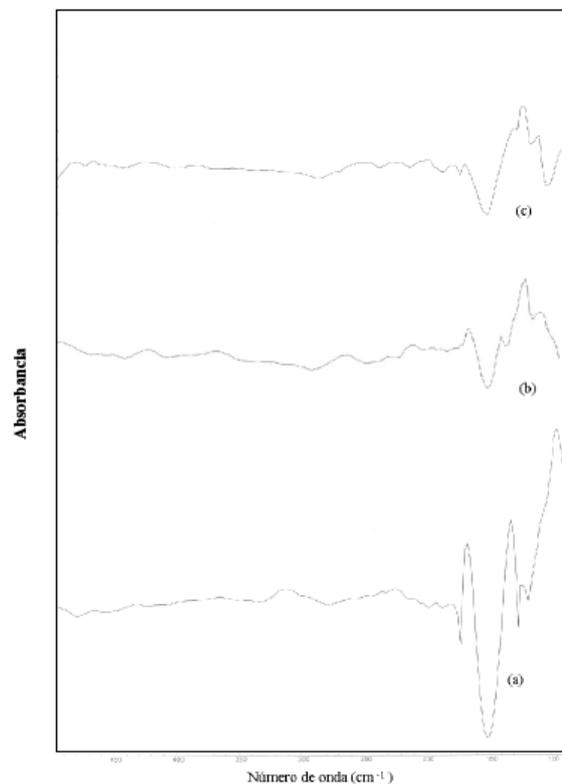


Figura 9. Espectros de absorción IR en la región de 500 a 90 cm^{-1} ; (a) patrón comercial (Ni-TPPOH), (b) producto de electrosíntesis sin aplicarle una onda ultrasónica y (c) producto de electrosíntesis después de aplicarle una onda ultrasónica.

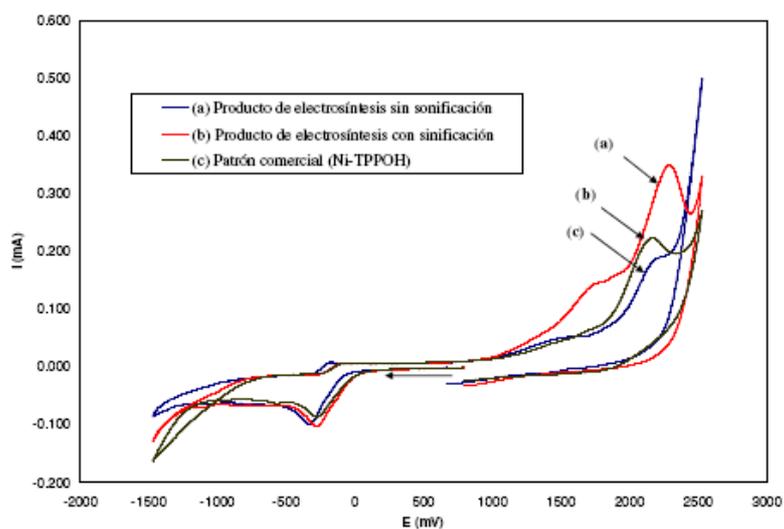


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electrosíntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc^+); sentido del barrido: \leftarrow .

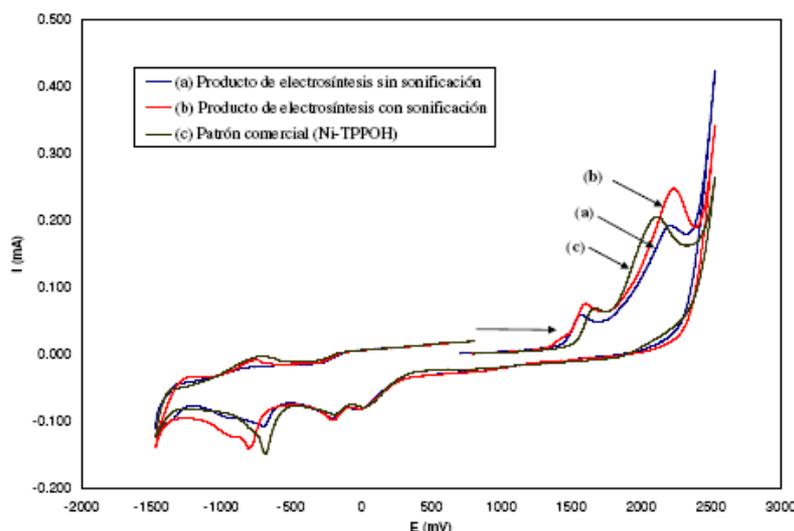


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de los productos de electro-síntesis a potencial impuesto y del patrón comercial en DMF que contiene PTBA 0.1 M a 0.5 V/s (E vs. Fc/Fc^+); sentido del barrido: \rightarrow .

Conclusiones

El proceso de electrólisis a potencial controlado de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina con ánodo de sacrificio de Ni, condujo a la electro-síntesis de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina de Ni(II) con una eficiencia electrolítica superior al 80%. La aplicación de una onda ultrasónica de 20 kHz y amplitud de 20% durante el proceso de electro-síntesis, mejoró su eficiencia hasta un 99%. Por otra parte, permitió obtener, a diferencia de la técnica de electro-síntesis sin la asistencia de ultrasonido, un producto de la misma composición que el patrón comercial. Los resultados presentados en este trabajo no tienen antecedentes en la literatura y el proyecto de investigación se continuará para dilucidar los efectos de la aplicación del ultrasonido en la formación de la metaloporfirina.

Metalización electroquímica con Ni (II) de la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina

Resumen

Se informa sobre la electro-síntesis de una metaloporfirina de níquel utilizando la 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina (TPPOH) como ligante. Previo a la electro-síntesis, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica para establecer las condiciones que permitieran la reducción electroquímica de la porfirina hasta el radical dianión. La electro-síntesis de la metaloporfirina se llevó a cabo en las condiciones establecidas por la voltamperometría. La electrólisis se efectuó en una celda no dividida, con ánodo de sacrificio de níquel y a potencial controlado, para propiciar la formación química del metalocomplejo por reacción del radical dianión de la porfirina y los iones Ni(II), ambos electrogenerados en el proceso. Se estudió el efecto de la aplicación de una onda ultrasónica de 20 kHz en el proceso de electro-síntesis de la metaloporfirina. La porfirina, de base libre y los productos obtenidos, en ausencia y

presencia de ultrasonido, fueron caracterizados mediante Absorción Atómica, UV-Visible, IR y análisis elemental. Los resultados de la caracterización permiten establecer que el proceso condujo a la formación de la metaloporfirina de Ni(II) con la TPPOH, con una eficiencia electrolítica superior al 80%. La aplicación de la onda ultrasónica de 20 kHz, a la amplitud de estudio, favoreció el rendimiento de la reacción y no condujo a cambios en el mecanismo electroquímico.

Palabras clave: 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirina, metaloporfirinas de níquel, electrosíntesis, sonoelectroquímica, sonoquímica.

Referencias

1. M.A. Schiavon, L.S. Iwamoto, A.G. Ferreira, Y. Iamamoto, M. Zanoni, M.J. D. Assis, *J. Braz. Chem. Soc.* 11(5) (2000) 458-466.
2. F.D. Marsh, L.M. Mink, *J. Chem. Educ.* 73(12) (1996) 1188-1190.
3. A. Gebauer, J.A. Schmidt, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3424-3427.
4. D.S. Sharada, A.Z. Muresan, K. Muthukumar, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 70 (2005) 3500-3510.
5. L. Michaudet, D. Fasseur, R. Guilar, Z. Ou, K.M. Kadish, S. Dahaoui, C. Lecomte, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 261-270.
6. T.N. Lomova, S.V. Zaitseva, O.V. Molodkina, T.A. Ageeva, *Koord. Khim.* 25 (1999) 424.
7. S. Tongshun, W. Liu, W. Guofa, S. Wang, *Yingqiyong Huaxue* 15(3) (1998) 73-75.
8. D. Jeyakumar, K.M. Show, K.M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8562-8564.
9. K.M. Kadish, Q.Y. Xu, J.E. Anderson, *Electrochemical Surface Science, American Chemical Society Symp.*, Serie 34, 378-465.
10. L.M. Blanco, L.T. González, B.I. Kharisov, E.N. Aguilera, A.D. Garnovskii, F.E. Longoria, J. Costamagna, G.S. Borodkin, M.S. Korobov, *Synth. React. Inorg., Met.-Org. Chem.*, (in press), 2008.
11. K.M. Kadish, D. Sazou, Y.M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat, R. Guillard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1198-1204.
12. D.J. Walton, *ARKIVOC* iii (2002) 198-218.
13. T. Evans, S. Srivatsa, t. Traylor, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4733-4735.
14. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, USA, 1981.