

DMF용액에서 세자리 Schiff Base를 가진 전이금속(II) 착물들의 합성과 구조결정

吳正根[†] · 崔容國^{*}

[†]서남대학교 자연과학부 화학과

전남대학교 자연과학대학 화학과 및 지역협력연구센터

(1999. 5. 1 접수)

Synthesis and Characterization of Transition Metal(II) Complexes with Tridentate Schiff Base in DMF Solution

Jeong-Geun Oh[†] and Yong-Kook Choi^{*}

[†]Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

Department of Chemistry and RRC/HECS, Cheonnam National University, Kwangju 500-100, Korea

(Received May 1, 1999)

요 약. 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 2-aminopyridine으로부터 N₂O형의 세자리 Schiff Base 리간드인 (2-hydroxy-1-naphthylidene)-o-aminopyridine [NOIPH]리간드와 Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) Acetate들과 반응시켜 Schiff Base 전이금속(II) 착물들을 합성하였다. 이 리간드와 전이금속(II)착물들의 구조를 원소분석, IR, UV-vis, NMR 분광법 및 TGA 방법으로 확인하였다. 중심 금속인 전이금속(II) 이온은 N₂O형의 주개원자를 갖는 세자리 리간드의 폐놀기에 있는 산소와는 이온결합을, 아로매틱 아민의 질소와는 배위결합을 형성하여 비이온성의 착물을 형성하였다. 착물에서 리간드들은 전이금속(II) 이온과 2:1의 몰비로 결합하며 4배위 구조임을 알았다.

ABSTRACT. Schiff Base ligand such as [NOIPH] have been synthesized from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and aromatic amine. Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes from the reaction metal salts with Tridentate Schiff Base [NOIPH] were synthesized. The ligand and metal(II) complexes were characterized by the elementary analysis, IR, UV-Vis, NMR spectra, and thermogravimetric analysis. Metal(II) complexes in solid state have been shown that the mole ratio of Schiff base [NOIPH] as N₂O type to Metal(II) is 2:1 and the metal(II) complexes of N₂O ligand type were four-coordinated configurations.

서 론

세자리, 네자리 혹은 다섯자리^{1,2} 등 여러자리 주개 원자를 갖는 Schiff Base 리간드의 전이금속(II)에 대해서 많은 연구³⁻⁵가 진행되었다. 1,2-bis(salicylideneimino)ethane(SEDH₂) 리간드의 전이금속 착물에서 ethylenediimine 뼈대(backbone)는 단백질 금속의 생물학적인 활성을 모방하는데 기본이 되고 있다.⁶ 네자리 Schiff Base 리간드인 SEDH₂는 N₂O 주개 원자로 배위한다. 이러한 N₂O 형태의 네자리 Schiff Base Co(II)착물은 산소 운반체로서 널리 연구⁷⁻⁸되어져 왔다.

전이금속 착물과 dioxygen의 반응을 이해하고 조절하는 것은 생물학적 계(biological system), 산소화 효소(oxygenase enzyme), 균일촉매 산화(homogeneous oxygenation catalysts)에서와 같이 산소의 이동과 밀접한 관련이 있다. 이들은 생물학적인 산소 운반체와 유사하기 때문에 salicylaldehyde와 aliphatic amine으로부터 유도된 Schiff Base 리간드의 Co(II), Cu(II) 그리고 Mn(II) 착물들은 관심을 받아 오고 있다. 특히 최근에 Ashmawy와 McAuliffe⁹ 등은 aliphatic amine의 치환된 methyl기의 수를 변화시켜가면서, sali-

cylaldehyde 및 1-hydroxy-2-naphthaldehyde와 반응시켜 N_2O 형태의 네자리 Schiff Base 리간드를 합성하고, 이들의 Co(II), Cu(II) 및 Mn(II) 착물들을 합성하여 이들 착물들과 산소 분자와의 반응성을 체계적으로 연구한바 있다. 또 Pfeiffer¹⁰는 Salicylidine imino-o-hydroxy benzene의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물에 대하여, Muto¹¹는 이와 비슷한 세자리 Schiff 리간드의 Cu(II)착물들의 합성과 구조에 대하여 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 2-aminopyridine으로 부터 N_2O 형의 세자리 Schiff Base 리간드인 [(2-hydroxy-1-naphthalidene)-o-iminopyridine]; NOIPH를 합성 하였으며 이들 리간드와 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) acetate를 Duff 반응시켜 Schiff Base Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들을 합성하고 이들 착물들의 원소분석(C, H, N, 및 O), 금속 정량, FT-IR, NMR, UV-vis 흡수분광법 및 열무게분석(thermal gravimetric analysis)을 하여 착물들의 가상적인 구조를 알아 보았다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 2-amino pyridine, cobalt(II) acetate, nickel(II) acetate, copper(II) acetate는 Aldrich 회사제 특급시약을, TBAP(tetra-n-butylammonium perchlorate)는 Tokyo Kasei제 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 메탄올과 에탄올은 Hayman제 시약을 두번 증류하여 사용하였다. 비수용매로서 DMF(N,N'-dimethylformamide)는 Aldrich와 Merck제 특급시약을 구입하여 CaO, CaH₂ 및 KOH를 각각 가하고 질소 기류 하에서 증류¹²한 것을 molecular sieve 4Å으로 말린 후 사용하였다.

리간드 및 착물합성

(2-hydroxy-1-naphthylidene)-o-iminopyridine; [NOIPH]의 합성: 에탄올 50 ml에 2-aminopyridine(0.05 mol)을 용해시킨 용액을 교반하면서 에탄올 50 ml에 2-hydroxy-1-naphthaldehyde(0.05 mol)을 녹인 용액을 한 방울씩 가한 후 30분 동안 환류시키면 노란색 결정인 NOIPH 리간드가 생성된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 45°C에서 진공 건조한 것을 시료로 사용하였다(수득율; 85%, mp; 198±2).

[Co(II)(NOIP)₂], [Ni(II)(NOIP)₂] 및 [Cu(II)(NOIP)₂] 착물의 합성: 가온한 에탄올 50 ml에 세자리 Schiff Base 리간드 NOIPH(0.02 mol)를 넣고 NaOH 소량을 가하여 2가 음이온 리간드 용액을 만들었다. 이 Schiff Base용액을 교반하면서 Cobalt(II) acetate, Nickel(II) acetate, Copper(II) acetate를 각각 0.01 mol씩 이차 증류수 30 ml에 녹인 용액을 한 방울씩 천천히 가한 후 1시간 동안 환류한 다음 생성된 침전물을 실온으로 냉각하여 결정을 이과하였다. 이 결정을 에탄올로 3회 씻은 후 60°C에서 진공 건조하여 노란색의 [Co(II)(NOIP)₂] 착물(수득율; 83%, mp; 223±2°C), 황토색의 [Ni(II)(NOIP)₂] 착물(수득율; 82%, mp; 227±2°C), 연녹색의 [Cu(II)(NOIP)₂] 착물(수득율; 85%, mp; 209±2°C)들을 얻었다.

리간드와 착물들의 분석. 합성한 세자리 Schiff Base 리간드와 전이금속(II) 착물들의 원소분석(탄소, 질소, 수소, 산소)은 Foss Heraeus CHN Rapid (Analysentechnik GmbH)로, 금속 정량은 Perkin Elmer Model 603 atomic absorption spectrometer로 측정하였다. IR 스펙트럼은 리간드 또는 전이금속(II) 착물과 KBr을 1:100으로 섞어 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer Model 1620 FT-IR 분광계로 측정하였다. UV-vis 스펙트럼은 DMF 용매에서 리간드 및 전이금속(II) 착물들의 농도를 0.1 mM 용액으로 하여 Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer로 측정하였으며 최대 흡수 파장에서 흡광도를 측정하여 몰 흡광계수를 계산하였다. 또한 ¹H 및 ¹³C-NMR은 300 MHz Bruker NMR 분광계를 사용하여 측정하였다. 전이금속(II) 착물들의 열무게분석은 N₂ 기체 기류하에서 분당 10°C 승온하면서 Perkin-Elmer 2 series를 이용하여 측정하였다. 또한 리간드와 전이금속(II) 착물의 녹는점은 Electrothermal 녹는점 측정장치를 사용하였다.

결과 및 고찰

원소분석. 합성된 리간드의 원소분석(C, H, N, O) 결과는 Table 1에 나타낸바와 같이 실험치와 이론치가 1% 오차 범위 내에서 잘 일치하였다. Schiff Base Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의 원소분석 결과도 Table 1에 나타낸 바와 같이 1% 오차 범위 이내에서 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

Table 1. Summary of elemental analysis data of ligand and complexes

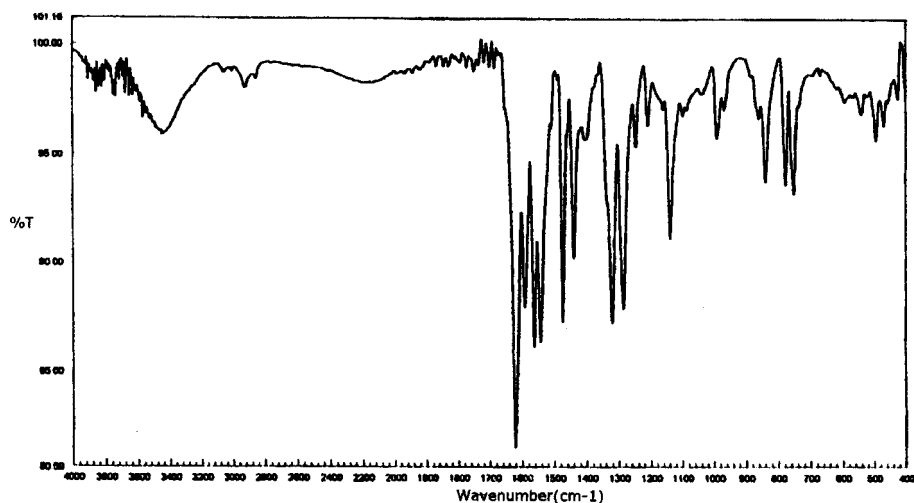
Ligand, M(II) Complexes	C (%)		H (%)		N (%)		O (%)		Metal (%)	
	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found
NOIPH	76.8	76.1	5.60	5.56	11.2	10.9				
[Co(II)(NOIP) ₂]	68.9	68.1	4.67	4.60	10.1	9.90	5.73	7.30	10.6	10.1
[Ni(II)(NOIP) ₂]	69.1	68.8	4.68	4.62	10.1	9.70	5.52	6.78	10.6	10.1
[Cu(II)(NOIP) ₂]	68.3	68.0	4.63	4.59	9.96	9.91	5.81	6.50	11.3	11.0

리간드의 적외선 흡수스펙트럼, 세자리 Schiff Base 리간드인 NOIPH의 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1의 1658 cm⁻¹에서 관찰되는 흡수 피크는 Schiff Base인 이민(C=N)의 신축진동수로 볼 수 있다. 알려진 바와 같이 이민의 신축 진동의 흡수 피크는 1630-1690 cm⁻¹ 영역에서 나타나므로, 출발물질인 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 2-aminopyridine의 반응으로 이민인 Schiff Base가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 알데히드(-CHO)의 특징적인 흡수 띠인 2750 cm⁻¹에서 C-H 신축 진동과 1730 cm⁻¹에서 C=O의 신축 진동 및 3300-3500 cm⁻¹에서 1차 아민(-NH₂)의 특징적인 두개의 N-H 신축 진동 흡수 띠가 나타나지 않는 것으로 보아, 합성한 세자리 Schiff Base 리간드에는 미반응의 2-aminopyridine은 존재하지 않고 반응이 완전히 진행되었다고 볼 수 있다. 또한 약 3400 cm⁻¹에서 폭 넓은 흡수 띠가 나타나는데, 이는 리간드에 있는 O-H의 수소가 분자내 아조메틴의 질소와 수소결합 하기 때문에 나타난다고 볼 수 있으며, 1542 cm⁻¹에서 벤젠 고리의 C=C 신축 진동 및

3048 cm⁻¹에서 벤젠 고리의 =C-H 신축 진동 흡수가 나타난다.

착물의 적외선 흡수스펙트럼. [Co(II)(NOIP)₂] 착물의 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Schiff Base인 이민의 흡수피크는 1638 cm⁻¹에서 관찰되며 NOIPH 리간드의 흡수피크보다 저파수쪽으로 20 cm⁻¹ 이동하여 나타났다. 이는 리간드의 이민의 질소가 Cobalt(II) 이온과 배위결합한 결과로 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 해석 된다.¹³ [Co(II)(NOIP)₂] 착물의 적외선 스펙트럼의 743 cm⁻¹과 516 cm⁻¹에서 관찰된 흡수띠는 Co(II) 이온이 리간드의 질소와 배위결합 및 리간드의 산소와 이온결합에 의한 Co-N과 Co-O의 흡수피크로 볼 수 있다. 이 흡수 띠의 범위는 Kobayashi¹⁴가 지정한 metal-N의 진동 파수인 650-850 cm⁻¹범위와 Martell¹⁵이 지정한 metal-O 진동 파수인 400-600 cm⁻¹ 범위에 들어 있다.

또한 Table 2에서 보듯이 [Ni(II)(NOIP)] 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 Schiff Base인 이민의 흡수진

Fig. 1. Infrared absorption spectrum of ligand NOIPH in the region 4000-400 cm⁻¹.

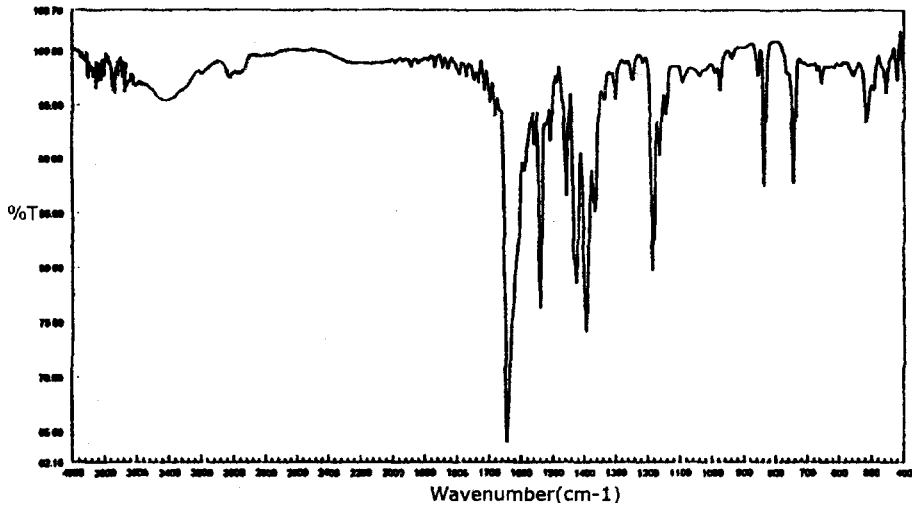


Fig. 2. Infrared absorption spectra of $[\text{Co(II)(NOIP)}_2]$ complex in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Table 2. Characteristic IR Spectra Bands (cm^{-1}) and Assignment of M(II) Complexes

Complexes	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$ (aromatic)	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Co(II)(NOIP)}_2]$	1643	1558	743	516
$[\text{Ni(II)(NOIP)}_2]$	1645	1559	744	519
$[\text{Cu(II)(NOIP)}_2]$	1625	1559	743	527

동수는 1640 cm^{-1} 에서 관찰되며 NOIPH 리간드의 흡수진동수보다 저파수쪽으로 18 cm^{-1} 이동하여 나타났다. 이는 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있으며, 리간드 이민의 질소가 Ni(II)이온과 배위결합한 결과로 볼 수 있다.¹⁶ $[\text{Ni(II)(NOIP)}_2]$ 착물의 적외선 스펙트럼의 744 cm^{-1} 과 519 cm^{-1} 에서 관찰된 흡수띠는 Ni(II) 이온이 리간드의 질소와의 배위결합 및 리간드의 산소와의 이온결합에 의한 Ni-N과 Ni-O의 흡수띠로 볼 수 있다. 이 흡수 띠의 범위는 Kobayashi¹⁷가 지적한 metal-N의 진동 파수인 $650\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ 범위와 Martell¹⁸이 지적한 metal-O 진동 파수인 $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 범위에 들어 있다. $[\text{Cu(II)(NOIP)}_2]$ 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 Schiff Base 이민의 흡수진동수는 1630 cm^{-1} 에서 관찰되며 NOIPH 리간드의 C=N 진동수보다 저파수쪽으로 28 cm^{-1} 이동하여 나타났다. 이는 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있으며, 리간드 이민의 질소가 Copper(II) 이온과 배위결합한 결과로 볼 수 있다.¹⁶ 그러나 Cu(II)착물의 스펙트럼에서는 약 3400 cm^{-1} 근처에서

흡수 띠는 나타나지 않은 것으로 보아 Cu(II)착물은 수화물이 배위되지 않은 것으로 생각된다. $[\text{Cu(II)(NOIP)}_2]$ 착물의 적외선 스펙트럼의 743 cm^{-1} 과 527 cm^{-1} 에서 관찰된 흡수띠는 Cu(II) 이온이 리간드의 질소와의 배위결합 및 리간드의 산소와의 이온결합에 의한 Cu-N과 Cu-O의 흡수띠로 볼 수 있으며 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 전이금속(II) 착물들 중 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 이온들은 Schiff Base 리간드에 있는 산소와는 이온결합을, 이민의 질소와는 배위결합을 하고 있음을 알 수 있다.

¹H 및 ¹³C-NMR 스펙트럼. 합성한 리간드는 DMF 용매에서 ¹H 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 3, 4에 나타냈다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 리간드 NOIPH의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 aldehyde와 aromatic의 ring의 벤젠 내의 수소는 6.9~8.5 ppm 근처에

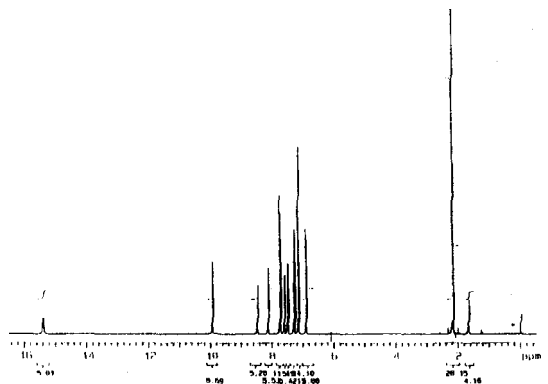
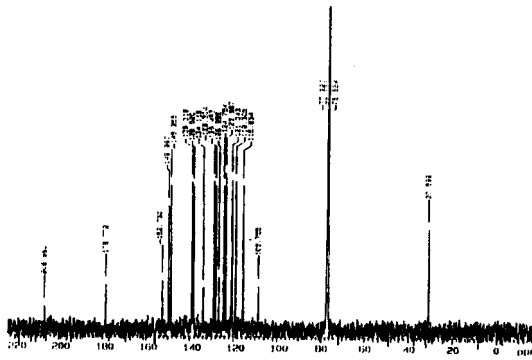


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of NOIPH ligand.

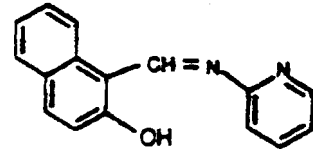
Fig. 4. ^{13}C -NMR spectrum of NOIPH ligand.

서 나타났다. 이민기의 탄소에 결합된 수소의 흡수 봉우리는 9.7 ppm 근처에서 나타났다. 또한 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 리간드 NOIPH의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 2-hydroxy-1-naphthaldehyde의 나프탈렌 내의 탄소들은 116~139 ppm에서 나타났고, 히드록시기에 결합된 탄소(C-OH)는 164 ppm에서, 이민의 탄소는 153 ppm에서 작은 봉우리가 나타났다.

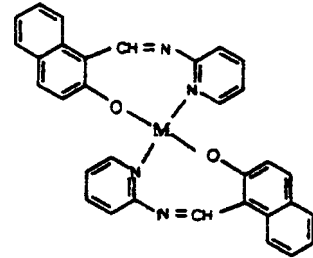
가시선-자외선흡수스펙트럼. DMF 용매에서 0.1 mM 리간드들의 용액을 제조하여 UV-Vis 흡수 스펙트라를 측정하였고, 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 흡광도로부터 몰흡광계수(ϵ_{max})를 얻어 Table 3에 나타냈다. 리간드의 spectrum 중 268-278 nm 파장에서 나타나는 강한 흡수 띠는 벤젠 고리의 짝진 탄소-탄소 이중 결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 의해 나타나며, 306~308 nm 파장에서 나타나는 흡수 띠는 이민(azomethine) 발색단의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 의해 나타난 것으로 볼 수 있다. DMF 용매에서 0.1 mM 전이금속(II) 착물들의 UV-Vis 스펙트라를 측정하고, 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 흡광도로부터 얻은 몰흡광계수(ϵ_{max})를 Table 3에 나타냈다. 모든 전이금속(II) 착물들의 UV-Vis 스펙트라는 리간드들과 비슷한 파장에서 흡수 띠를 보여주고 있다. Co(II)와 Ni(II) 착물들의 360-

Table 3. UV-Visible Spectral Data of 0.1 mM Ligand and Complexes in DMF solution

Ligands, Complexes	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (nm) ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
NOIPH	268, 318	0.79, 0.64
[Co(II)(NOIP) $_2$]	270, 372	0.57, 0.42
[Ni(II)(NOIP) $_2$]	270, 364	0.65, 0.42
[Cu(II)(NOIP) $_2$]	268, 324, 512	0.77, 0.42, 0.32



Scheme 1. NOIPH ligand.

Scheme 2. [M(II)(NOIP) $_2$], M(II); Co(II), Ni(II), Cu(II).

390 nm의 파장에서 관찰되는 흡수 띠는 금속(II)과 리간드 사이의 $d \rightarrow \pi^*$ 전하 전이 띠라 여겨지므로 착물이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 Cu(II) 착물들은 $d \rightarrow d$ 전이로 여겨지는 506-530 nm 파장에서 흡수 띠가 나타나므로 Cu(II) 착물들은 평면 사각형의 4배위 착물 구조를 이루고 있음¹⁰⁻¹¹을 알 수 있다.

열무게분석. N_2 기체 기류하에서 전기로의 온도를 분당 10°C 로 승온하면서 $50\text{-}700^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 온도의 증가에 따른 세자리 Schiff Base 전이금속(II) 착물들의 무게 감량을 알아보았다. [Co(II)(NOIP) $_2$] 착물은 420°C 이하에서의 무게 감량은 리간드의 벤젠 고리의 분해와 676°C 이하에서의 무게 감량은 리간드의 아조메틴 사이의 사슬 분해에 해당하는 이론치와 비슷하였다. 또한 무게 잔량은 16.2%로 CoO에 해당하는 이론치 16.1%와 비슷하였다. 세자리 리간드 NOIPH의 Co(II), Ni(II), Cu(II) 착물들은 1:2 착물로서 수화물을 포함하지않은 4배위 착물임을 알 수 있다. 따라서 중심금속(II)과 세자리 Schiff Base 리간드에 배위결합된 aromatic ring내의 질소로 이루어진 전이금속(II) 착물들을 형성한다고 본다. 이와같은 결과로부터 Schiff Base 리간드의 가상적인 구조를 Scheme 1에 나타냈고, 이들의 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의 가상적인 구조를 Scheme 2에 나타냈다.

결 론

에탄올 용액에서 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 2-

aminopyridine의 반응으로 N:O형의 주개 원자를 갖는 세자리 Schiff Base 리간드인 NOIPH₂를 합성하였다. 에탄올 용액에서 Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) 이온들의 세자리 Schiff Base 리간드와 반응시켜 전이금속(II) 착물을 합성하였다. 합성된 전이금속(II) 착물들의 원소분석, 전이금속정량, 적외선 스펙트럼 및 가시-자외선 스펙트럼, 핵자기 공명 및 열무게분석 결과로부터 [M(II)(NOIP)₂] 착물에서 세자리 리간드와 금속 이온의 결합비는 2:1 이었으며 페놀의 산소와는 이온결합으로 aromatic 질소와는 배위결합으로 이루어진 비이온성 착물임을 알았으며 모든 금속 착물은 4 배위이었다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소 지원 프로그램 (BSRI-98-3429)과 한국과학재단 지정 전남대학교 고품질 전기전자부품 및 시스템연구센터의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Chjo, K. H.; Kim, J. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1987**, *31*, 509.
2. Kadish, K. M.; Bottomley, L. A.; and Cheng, J. S. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2731.
3. Rohrbach, D. F.; Heineman, W. R.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2536.
4. Floriani, C.; Calderazzo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 946.
5. Yamada, S. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 415.
6. Chen, L. S.; Koehler, M. S.; Bestel, B. C.; Cummings, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7243.
7. Lloret, F.; Julve, M.; Mollar, M.; Castro, I.; Faus, J.; Solans, X.; Morgenstern-Badaran, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 729.
8. Calligaris, M.; Manzini, G.; Nardin, G.; Randaccio, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 5430.
9. Ashmawy, F. M.; McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Tames, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1391.
10. Pfeiffer, L. J. *Science* **1971**, *174*, 1295.
11. Muto *Bull. Chem. Soc., Japan* **1960**, *33*, 1242.
12. Kessel, S. L.; Emberson, R. M.; Debrunner, P. G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1170.
13. Pearce, J.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *197*, 317.
14. Kobayashi, M.; Fijita, J. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1354.
15. Martell, A. E.; Uneo, J. *J. Phys. Chem.* **1955**, *23*, 1354.
16. Hoard, J. L.; Hamor, M. J.; Hamor, T. A.; Caughey, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2312.