

ALCOÓIS, ÉTERES, FENÓIS E COMPOSTOS DE ENXOFRE

META

Identificar os alcoóis, éteres, fenóis e compostos de enxofre, diferenciando suas propriedades físicas e identificando o método de preparação.

OBJETIVOS

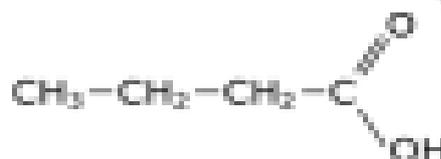
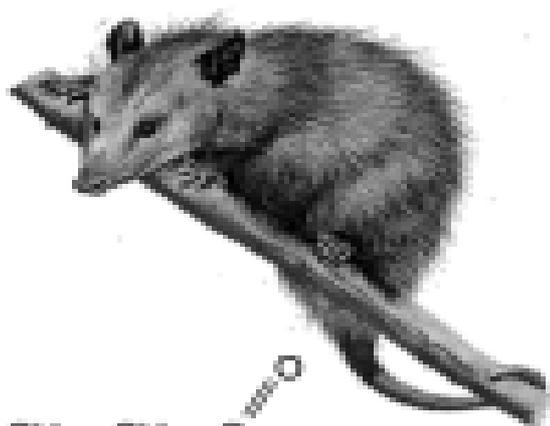
Ao final desta aula, o aluno deverá:

- reconhecer os grupos funcionais dos alcoóis, éteres, fenóis e compostos de enxofre;
- nomear os diferentes tipos de alcoóis, éteres, fenóis e compostos de enxofre;
- comparar as propriedades físicas dos referidos compostos;
- comparar a acidez e basicidade dos alcoóis e fenóis; e
- compreender os diversos métodos de preparação.

PRÉ-REQUISITOS

Para essa aula é necessário conhecer noções:

- da teoria ácido-base;
- nomenclatura dos hidrocarbonetos;
- forças Intermoleculares; e
- conhecer os grupos funcionais estudados em compostos orgânicos I.



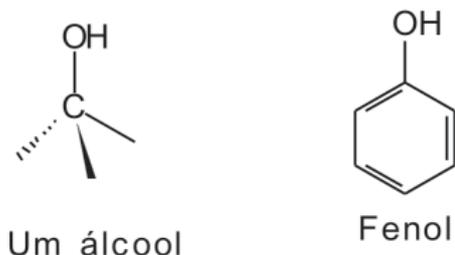
Ácido butanoico

O ácido butanoico que faz lembrar a cheira do gambá.

Muitos compostos de enxofre com baixo peso molecular produzem reações adversas nas pessoas, como por exemplo: Emissões do gambá (n-butiltiol) (Fonte: <http://www.saudeanimal.com.br>).

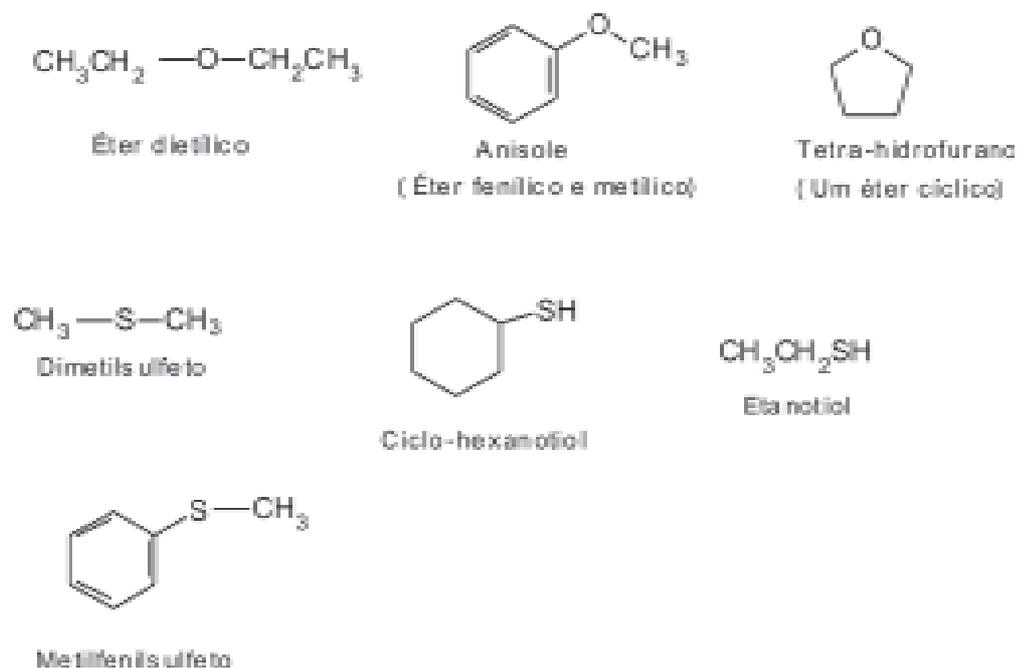
INTRODUÇÃO

Os álcoois são compostos que apresentam grupos hidroxila ligados a átomos de carbono saturados com hibridização sp^3 , enquanto os fenóis são compostos que apresentam grupos hidroxila ligados ao anel aromático.



O éter é uma substância que tem dois grupos orgânicos ligados ao mesmo átomo de oxigênio, **R-O-R₁**. Os grupos orgânicos podem ser alquila, arila ou vinila e o átomo de oxigênio pode fazer parte de uma cadeia aberta ou de um anel.

Os tióis (**R-S-H**) e os sulfetos (**R-S-R₁**) são análogos sulfurados de álcoois e éteres.



APLICAÇÕES

Os álcoois ocorrem com abundância na natureza e têm muitas aplicações industriais e farmacêuticas. O metanol e o etanol são alguns dos produtos químicos mais importantes.

O metanol é uma substância tóxica aos seres humanos, causando cegueira pela ingestão de pequenas doses (15mL) e morte em grandes quantidades (100-250mL). Industrialmente, o metanol é usado como solvente e como material de partida para produção de formaldeído (CH_2O), de ácido acético (CH_3COOH) e do aditivo de gasolina éter t-butílico e metílico [MTBE, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$].

O etanol foi um dos primeiros compostos orgânicos a ser preparado e purificado. É usado como solvente ou reagente intermediário em outras reações industriais.

Os fenóis ocorrem em abundância na natureza e também são usados como intermediários na síntese industrial de produtos que vão desde adesivos até anti-séptico. Alguns fenóis são usados como antioxidantes para retardar a rancificação em alimentos e cosméticos que contêm ácidos graxos insaturados e, na gasolina, para prevenir a polimerização. Alguns exemplos são 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; t-butil-4-metilfenol e 4-hidroxibenzoato de metila.

O éter (éter etílico) foi usado como anestésico geral pela primeira vez em 1846. Ele é também utilizado como solvente para materiais lipofílicos. Os éteres cíclicos são de grande importância industrial, sendo usado como intermediário na produção de fibras sintéticas, resinas, tintas, filmes, cosméticos, detergentes sintéticos etc.

O t-butil metil éter, conhecido como MTBE, é um aditivo adicionado à gasolina para aumentar a octanagem e melhorar a eficiência da combustão, reduzindo a emissão, pelos automóveis, do poluente monóxido de carbono (CO).

NOMENCLATURA

ÁLCOOIS

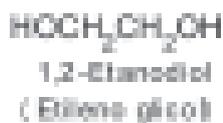
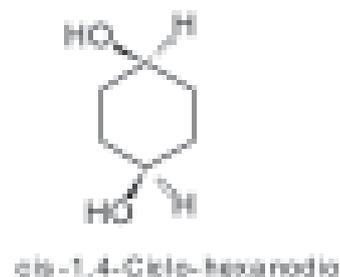
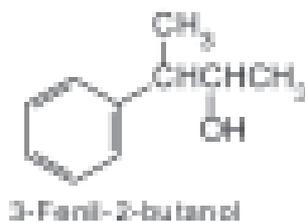
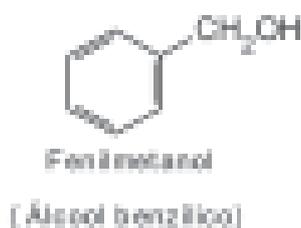
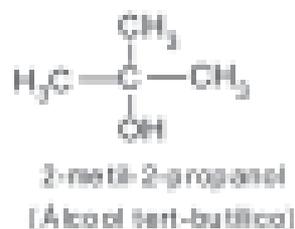
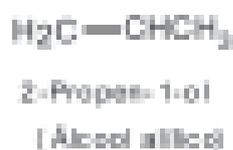
Os nomes dos álcoois são derivados dos hidrocarbonetos correspondentes, utilizando sufixo **-ol**.

Regras de acordo com a IUPAC:

1-Seleciona a cadeia carbônica mais longa que o contenha o grupo hidroxila e então escreva o nome da cadeia principal substituindo o sufixo **-o** do alcano correspondente pelo sufixo **-ol**.

2. Numere a cadeia alquílica começando pela extremidade mais próxima ao grupo hidroxila.

3. Numere os substituintes de acordo com sua posição na cadeia, escrevendo o nome do composto colocando os substituintes em ordem alfabética.



Observações:

1. No caso de álcoois poli-hidroxilados, simplesmente acrescentam-se ao nome do hidrocarboneto de origem os sufixos diol, triol, tetraol etc., precedidos dos números correspondentes às posições das hidroxilas.

2. Os nomes em parênteses são os nomes comuns aceitos pela IUPAC.

FENÓIS

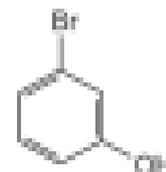
A palavra fenol é empregada como nome de uma substância específica (hidroxibenzeno) como nome para uma família de compostos aromáticos hidroxil-substituídos.



p-clorofenol



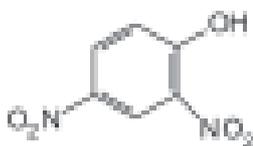
o-nitrofenol



m-bromofenol

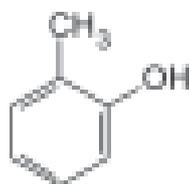


m-metilfenol

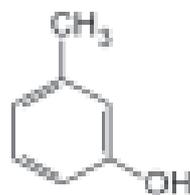


2,4-Dinitrofenol

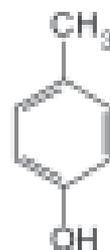
Os metil fenóis são chamados *creólis*:



o-cresol

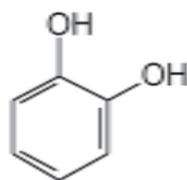


m-cresol

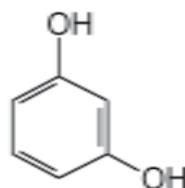


p-cresol

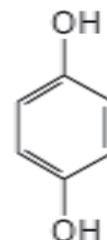
Os diidroxibenzenos têm nomes especiais:



Catecol



Resorcinol



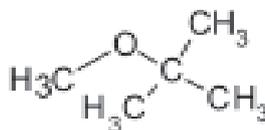
Hidroquinon:

ÉTERES

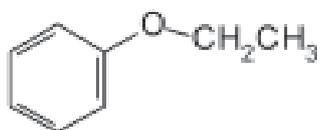
O nome é formado, citando-se, em ordem alfabética, os nomes dos dois grupos ligados ao oxigênio, seguido da palavra **éter**.



Éter dimetilico



Éter tert-butílico e metílico

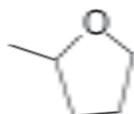


Éter etílico e fenílico



Éter divinílico

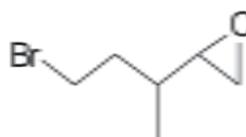
- Quando o oxigênio fizer parte de uma estrutura cíclica, o prefixo epóxi, precedido dos números dos átomos de carbono aos quais se encontra ligado, é adicionado ao nome do composto. O prefixo epóxi não é citado em ordem alfabética.



1,4-epoxipentano



1,2-epoxipropano



1-bromo-3-metil-4,5-epoxipentano

Os nomes não-sistemáticos dos seguintes compostos são recomendados pela IUPAC:



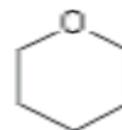
Furano



Tetraidrofurano

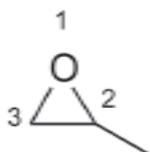


4H-pirano

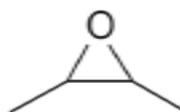


Tetraidropirano

O nome *oxirano* de forma genérica para designar éteres cíclicos de três membros:



2-metiloxirano

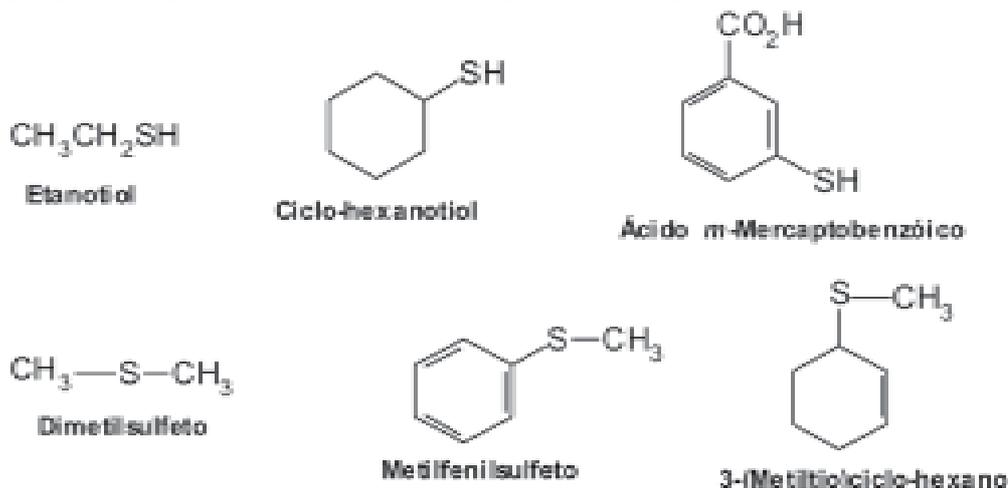


2,3-dimetiloxirano

SULFETOS E TIÓIS

Os sulfetos são nomeados de forma análoga aos éteres, bastando trocar o termo alcoxi por alquiltio ou ariltio. Na nomenclatura comum o termo sulfeto é usado no lugar do éter.

Os tióis (RSH), algumas vezes denominados *mercaptanas*, são análogos sulfurados dos alcoóis, com o sufixo *-tiol* no lugar do sufixo *-ol*. O grupo $-SH$ por si só é denominado grupo mercapto.



PROPRIEDADES FÍSICAS

Os alcoóis e fenóis são um pouco diferente dos hidrocarbonetos e dos haletos de alquila estudados em compostos orgânicos I. A tabela 1 exibe uma comparação entre as temperaturas de ebulição de alcoóis, alcanos e fenóis. Comparando os pontos de ebulição dos alcoóis e fenóis com o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos que apresentam aproximadamente o mesmo peso molecular, observamos que os alcoóis e fenóis fervem a temperaturas de ebulição muito mais altas. O ponto de ebulição do etanol é superior, em mais de 150° ao do etano, apesar de os dois compostos apresentarem, aproximadamente, o mesmo peso molecular. O etanol ferve 123° acima do propano e o fenol ferve a quase 70° acima do tolueno. Para explicar este fato, deve-se lembrar que os hidrocarbonetos são compostos pouco polares e as forças de atração que mantêm essas moléculas unidas são bastante fracas. No caso dos alcoóis e fenóis, a ligação entre oxigênio e o hidrogênio ($-OH$) é muito polar, havendo, portanto, uma atração eletrostática muito forte entre essas moléculas, o que não é possível em compostos pouco polares. Que é denominada de ligação de hidrogênio. Estas ligações de hidrogênio fazem com que as moléculas estejam associadas e, como conseqüência, os alcoóis e fenóis apresentam ponto de ebulição mais alto do que os hidrocarbonetos.

Na **tabela 1** podemos ainda observar que nos éteres apesar da existência do átomo de oxigênio eletronegativo ser responsável pelo pequeno momento dipolo, as temperaturas de ebulição geralmente são um pouco maiores do que os hidrocarbonetos.

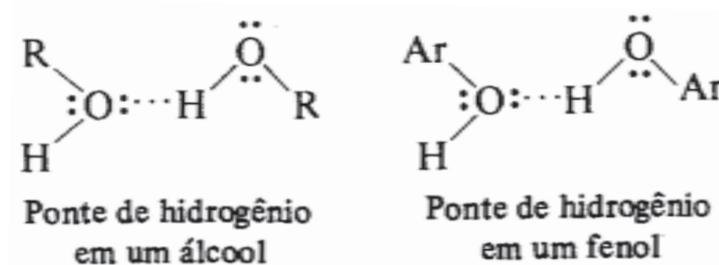
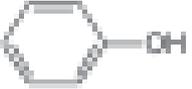
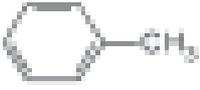
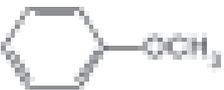


Tabela 1: Comparação entre os pontos de ebulição de alcoóis, fenóis, éteres e hidrocarbonetos de aproximadamente o mesmo peso molecular.

Composto	M(g mol ⁻¹)	T _b (°C)
CH ₃ OH	32,04	65
CH ₃ CH ₃	30,07	-88,6
CH ₃ OCH ₃	46,07	-25
CH ₃ CH ₂ OH	46,07	78,5
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,09	-44,5
	94,11	182
	92,13	110,6
	108,13	158,3
	106,17	136

Os tióis formam pontes de hidrogênio fracas; suas pontes de hidrogênio não são tão fortes como as dos alcoóis e fenóis. Por esta razão, os tióis, de baixo peso molecular, têm pontos de ebulição mais baixos do que os

alcoóis correspondentes. O etanotiol, por exemplo, entra em ebulição mais de 40° abaixo do que etanol (37° contra 78°C). A fraca força relativa das pontes de hidrogênio, envolvendo as ligações S-H, torna-se também evidente quando se comparam os pontos de ebulição do etanotiol e do sulfeto de dimetila. A tabela 2 mostra os pontos de ebulição de alguns tióis.

Tabela 2: Ponto de ebulição de alguns tióis

Composto	Estrutura	T _b /°C
Metanotiol	CH ₃ SH	6
Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	37
1-Propanotiol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	67
2-Propanotiol	(CH ₃) ₂ CHSH	58
1-butanotiol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ SH	98

Quanto à solubilidade, os alcoóis monoidroxilados, com até três átomos de carbono, são completamente miscíveis em água. Com o aumento do número de átomos de carbono, a porção lipofílica (que não gosta de água) da molécula aumenta, com conseqüente redução da solubilidade destes compostos em água.

A solubilidade dos éteres em água é comparável à dos alcoóis. O dimetil éter é completamente miscível em água. Já a solubilidade do dietil éter é de 6,5 g/100g de H₂O a 25°C. O tetraidrofurano também é miscível em água em todas as proporções. Como ocorre com outras classes de compostos orgânicos, a solubilidade dos éteres em água diminui com o aumento do número de átomos de carbono.

Os fenóis também apresentam apreciáveis solubilidades na água e, aparentemente, formam pontes de hidrogênio mais forte do que os alcoóis. O próprio fenol tem uma solubilidade na água de 9,3 g/100 mL a 20°, enquanto que a solubilidade do cicloexanol é de apenas 3,6 g/100 mL.

PREPARAÇÃO DOS ALCOÓIS, FENÓIS, ÉTERES E COMPOSTOS DE ENXOFRE

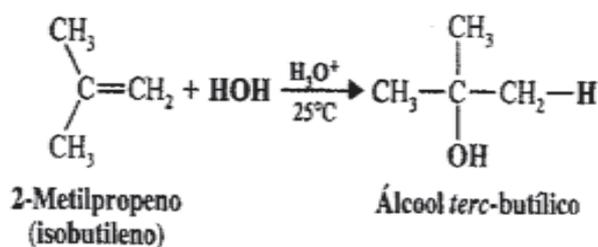
ALCOÓIS

a) Adição de Água a Alcenos: *Hidratação*

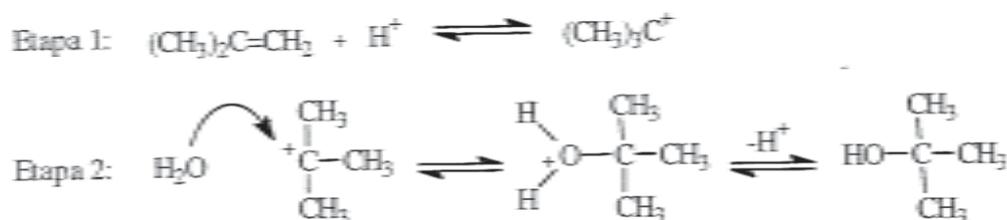
A reação ocorre em duas etapas, de maneira semelhante à adição de HX. A primeira etapa é mais lenta e envolve a protonação da ligação com

formação preferencial do carbocátion mais estável. A segunda envolve a adição do nucleófilo (H_2O) ao carbocátion.

Exemplo:



Mecanismo:

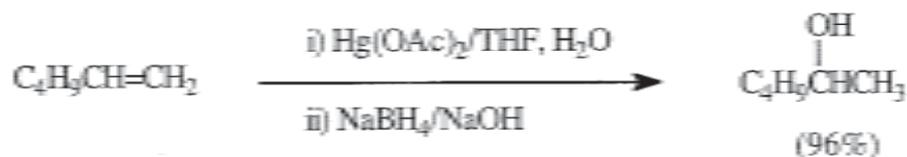


b) Oximercuriação/Desmercuriação

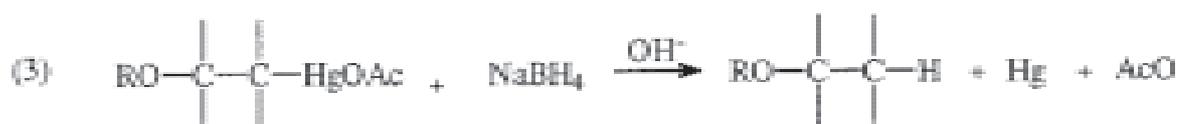
É outro processo útil para a síntese de alcoóis a partir de alcenos consiste na utilização de acetato de mercúrio (II) como eletrófilo.

O íon mercúrio (Hg^{++}) liga-se inicialmente à ligação dupla, levando à formação do carbocátion mais estável (etapa 1). Em seguida, o nucleófilo (H_2O ou R-OH) liga-se ao carbocátion, formando o álcool ou éter respectivamente (etapa 2). Este processo, em duas etapas, que leva à formação de um composto organomercúrico, é denominado oximercuriação. A ligação C-Hg é normalmente substituída por uma ligação C-H , tratando-se o composto organomercúrico com o agente redutor boridreto de sódio (NaBH_4). Esta etapa redutiva é chamada de desmercuração.

Exemplo:



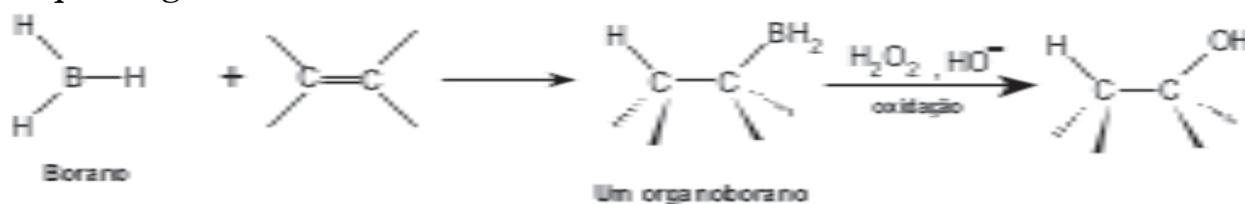
Mecanismo:



c) Hidroboração/Oxidação

Um dos métodos mais úteis de preparar alcoóis de alcenos é a reação de hidroboração, realizada em 1959 por H.C. Brown. A hidroboração envolve a adição de uma ligação B-H do borano, BH_3 , a um alceno para produzir um intermediário organoborano, RBH_2 .

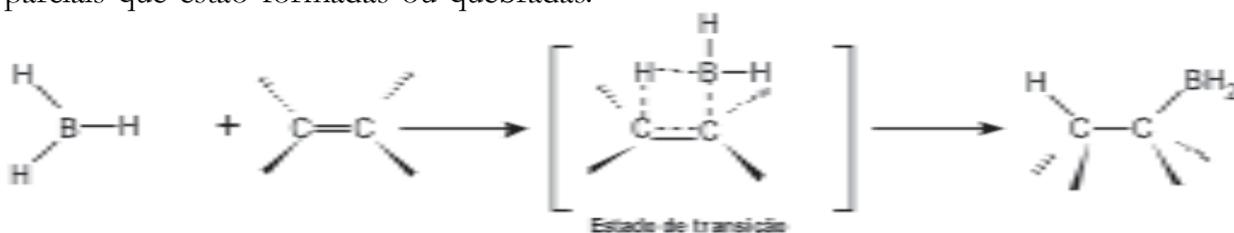
Esquema geral



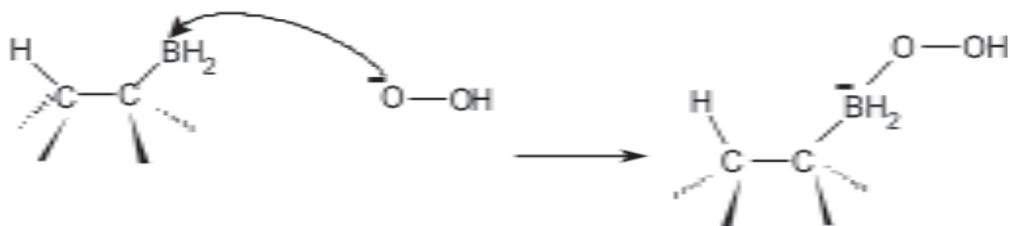
O boro e o hidrogênio adicionam-se à ligação dupla do alceno pelo mesmo lado, isto é, com estereoquímica syn na qual o boro ataca o carbono menos substituído. Durante a etapa de oxidação, o boro é substituído por um grupo $-\text{OH}$ com a mesma estereoquímica, resultando em uma adição de água syn e anti-Markovnikov.

Mecanismo:

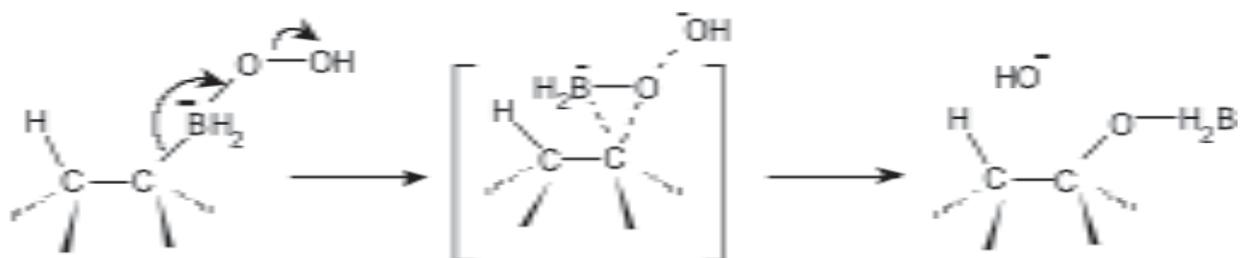
1ª Etapa: A adição de diborano à ligação π do alceno ocorre em uma única etapa por um intermediário de um estado de transição formado por um anel cíclico de quatro átomos. As linhas pontilhadas indicam ligações parciais que estão formadas ou quebradas.



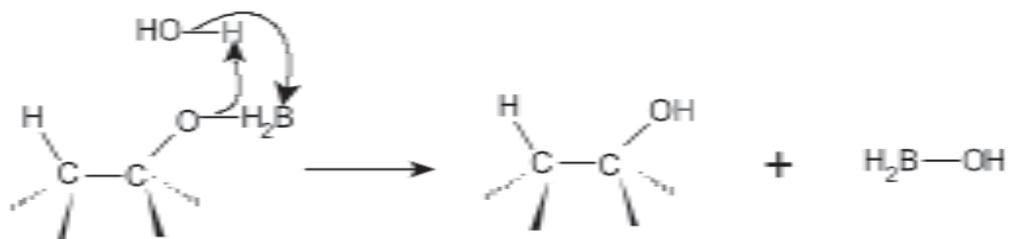
2ª Etapa: Ocorre a oxidação, onde o anion peróxido de hidrogênio atua como nucleófilo, atacando o boro e formando a ligação oxigênio-boro.



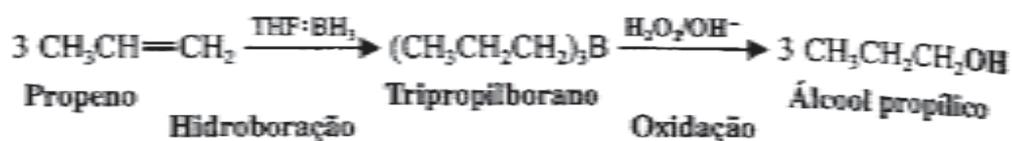
3ª Etapa: O carbono migra do boro para o oxigênio, deslocando o íon hidróxido. O carbono migra com o par de elétrons da ligação carbono-boro; estes se tornam elétrons da ligação carbono-oxigênio.



4ª Etapa: A hidrólise e a clivagem da ligação oxigênio-boro, produzindo o álcool.



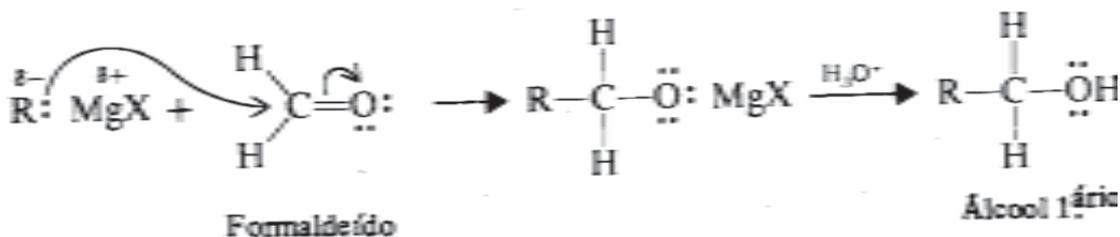
Exemplo:



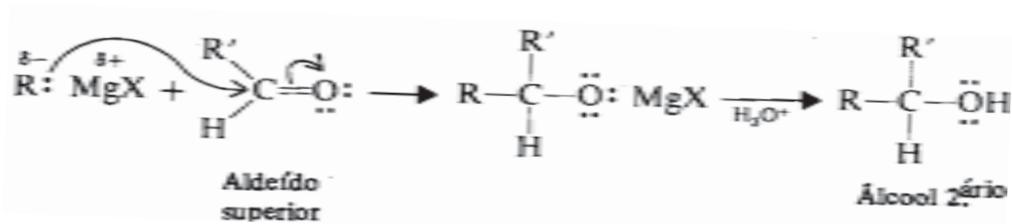
d) Alcoóis a partir de Reagentes de Grignard

As adições de reagentes de grignard a compostos carbonílicos são importantes porque elas podem ser usadas para preparar alcoóis primários, secundários e terciários.

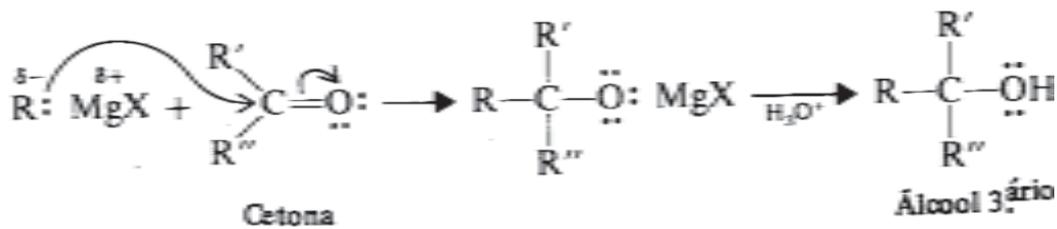
1. Um reagente de Grignard reage com o aldeído fórmico, por exemplo, para dar um *álcool primário*.



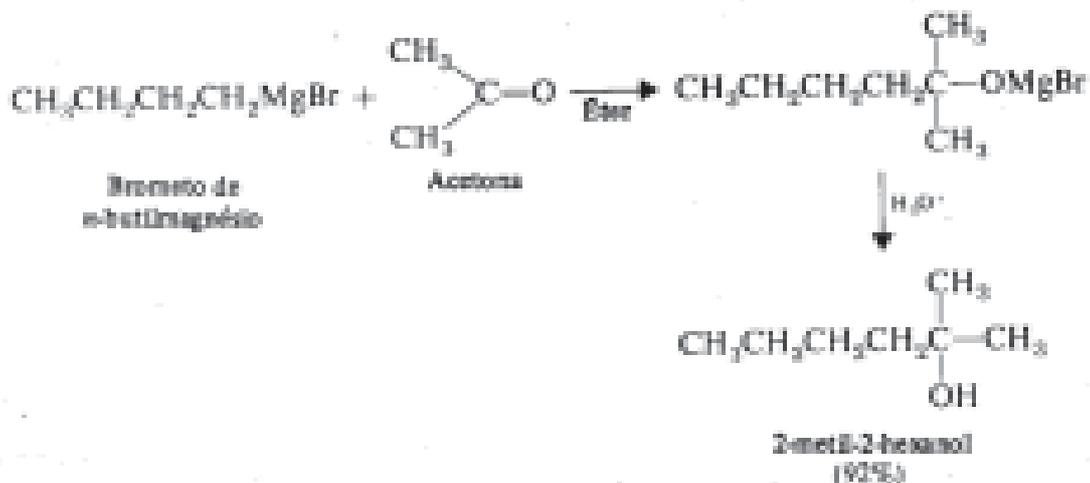
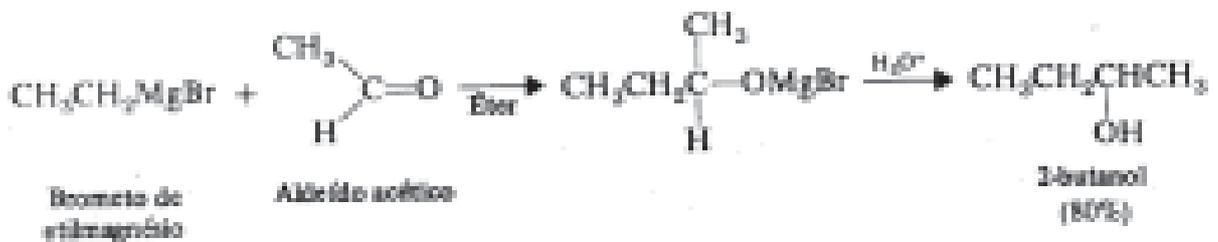
2. Os reagentes de Grignard reagem com os aldeídos superiores para dar *alcoóis secundários*.



3. Os reagentes de Grignard reagem com as cetonas para dar *alcoóis terciários*.



Exemplos:

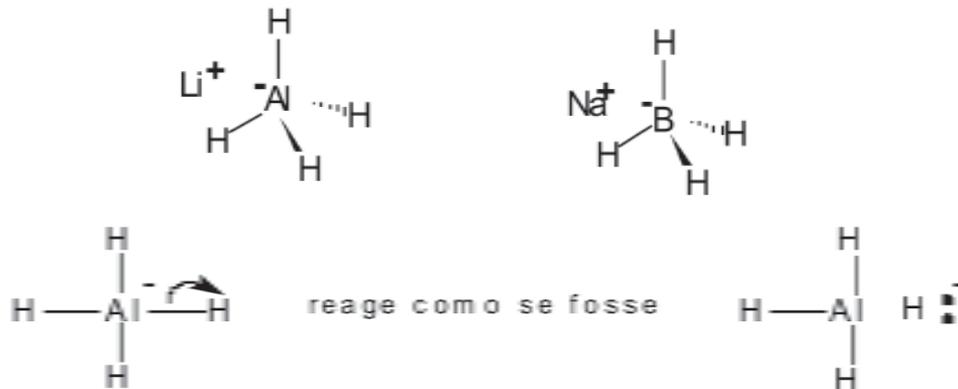


e) Redução de Aldeídos e de Cetonas com NaBH_4 e LiAlH_4

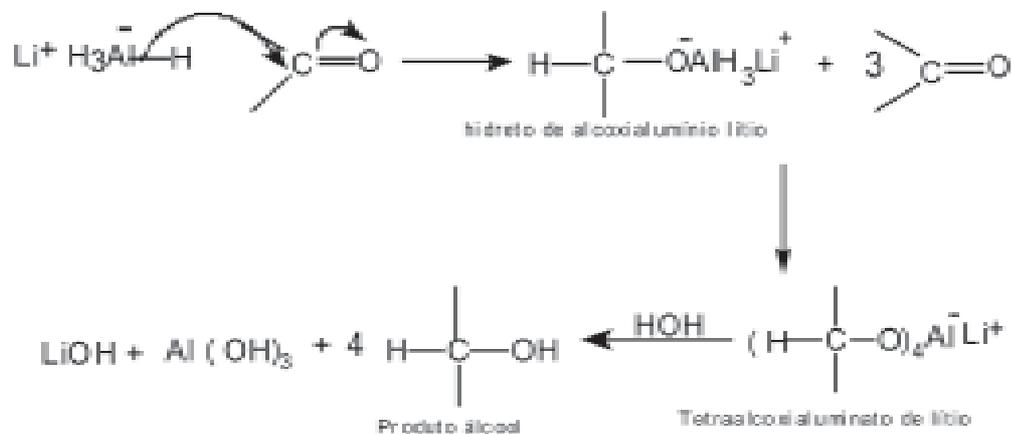
NaBH_4 e LiAlH_4 são dois redutores mais utilizados em química orgânica. Ambos funcionam com uma fonte de hidreto, já que o H é mais eletronegativo do que o Al e do que B. O LiAlH_4 é mais reativo do que NaBH_4 .

O LiAlH_4 reage com a água ou com outros solventes próticos. Assim, reduções com LiAlH_4 devem ser realizadas em solvente aprótico. Éter e THF (tetraidrofurano) são os mais utilizados.

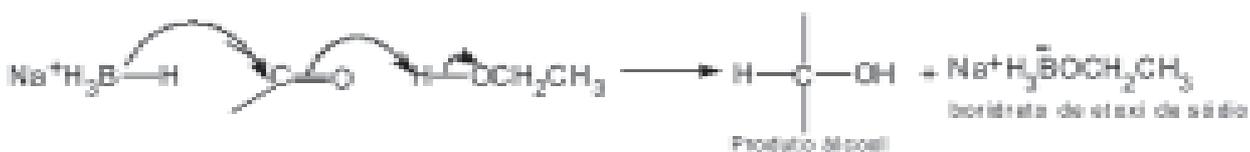
Estrutura



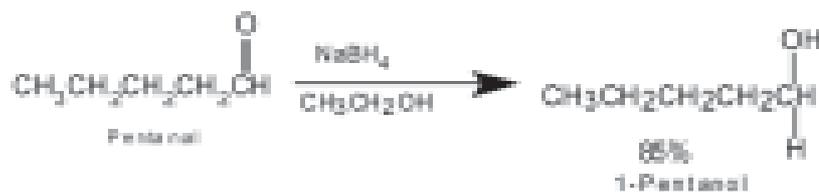
Mecanismo de redução com LiAlH_4



Mecanismo de redução com NaBH_4



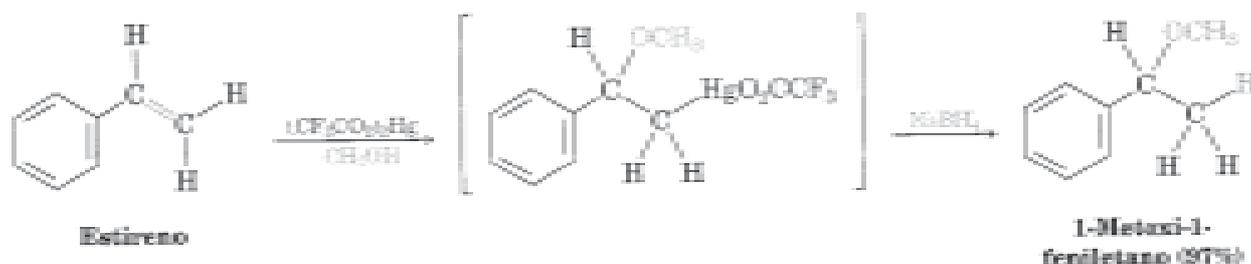
Exemplos:



ÉTERES

a) Alcoximercuriação-desmercuriação

Como vimos na preparação de álcool os alcenos reagem com a água na presença de acetato de mercúrio para formar um produto de hidroximercuriação. O tratamento posterior com NaBH_4 rompe a ligação C-Hg e leva à formação de álcool. Uma reação de alcoximercuriação similar ocorre quando um alceno é tratado com um *álcool* na presença de acetato de mercúrio. O mecanismo de uma reação de alcoximercuriação é semelhante à reação de hidroximercuriação.



b) Síntese de Williamson

Constitui uma reação de substituição nucleofílica, entre um alcóxido e um haleto de alquila primários, um sulfonato de alquila ou um sulfato de alquila por um mecanismo S_N2 .

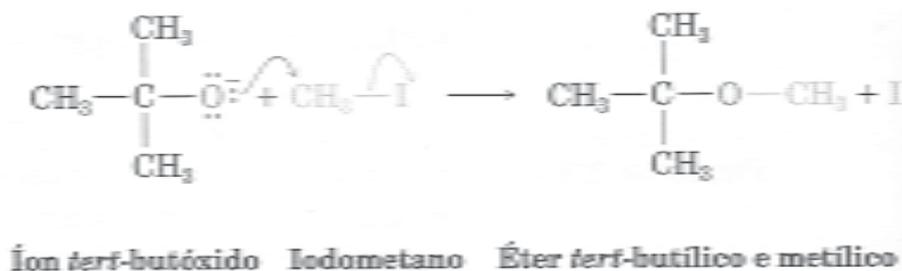


Os alcóxidos necessários para a reação de Williamson são normalmente preparados pela reação de um álcool com uma base forte como o hidreto de sódio, NaH. Uma reação ácido-base ocorre entre o hidreto e o álcool formando um sal de sódio do álcool.



Exemplo:

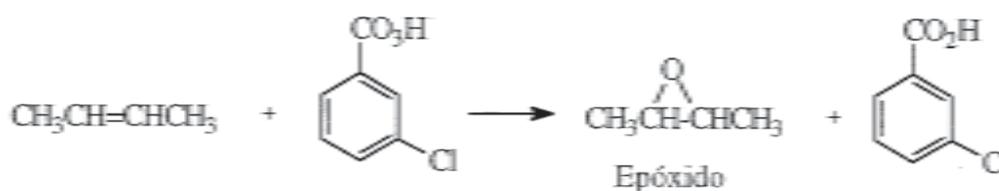
Reação S_N2



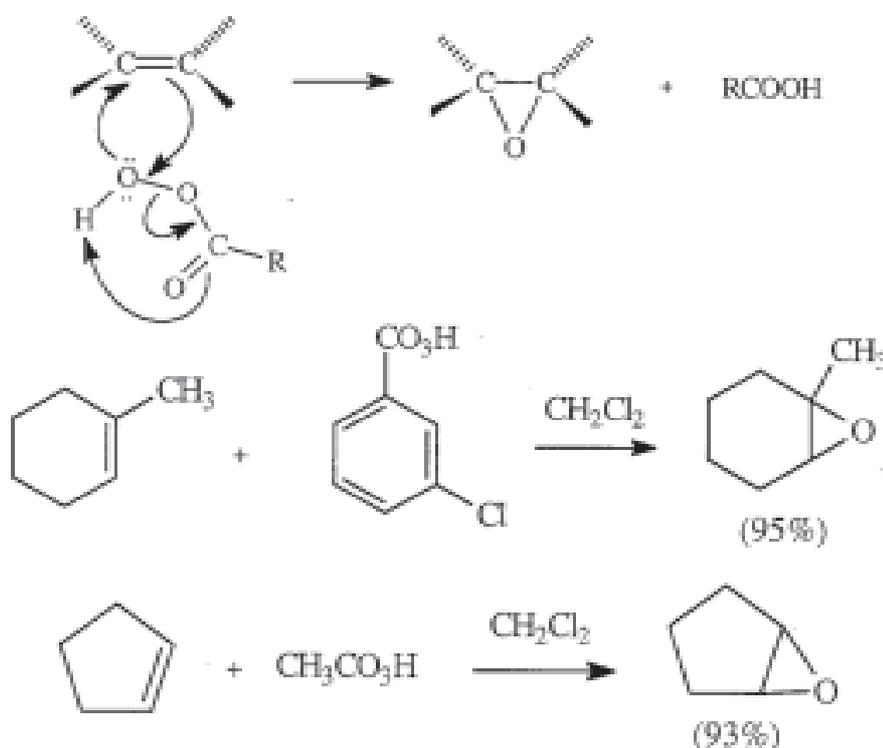
c) Epoxidação dos alcenos com peroxiácidos

O tratamento de um alceno com um perácido (ácido peracético, trifluoroperacético, *m*-cloroperbenzóico, perbenzóico) em um solvente inerte (CHCl_3 , CCl_4) resulta na formação de epóxido, normalmente em alto rendimento. O mecanismo ocorre em uma única etapa sem intermediários, através de uma estereoquímica *syn*.

Exemplo:

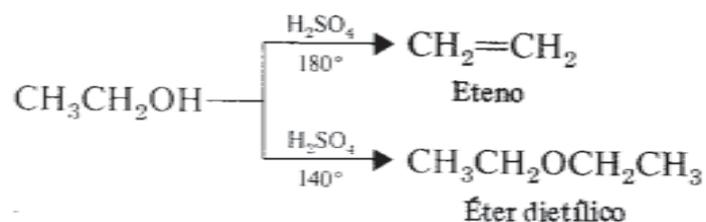


O mecanismo envolve a transferência direta de um átomo de oxigênio do perácido para o alceno.

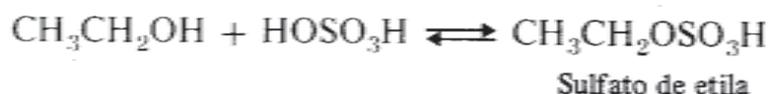


d) A partir de alcoóis

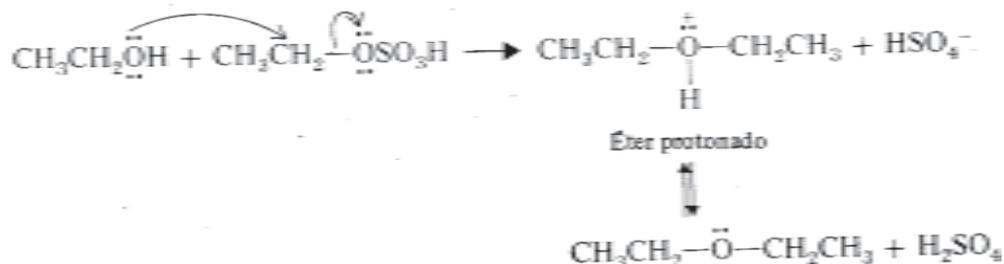
Os éteres também podem ser preparados a partir de alcoóis simples, pelo aquecimento destes com o ácido sulúrico. A formação do éter se dá a uma temperatura mais baixa do que a requerida para a desidratação.



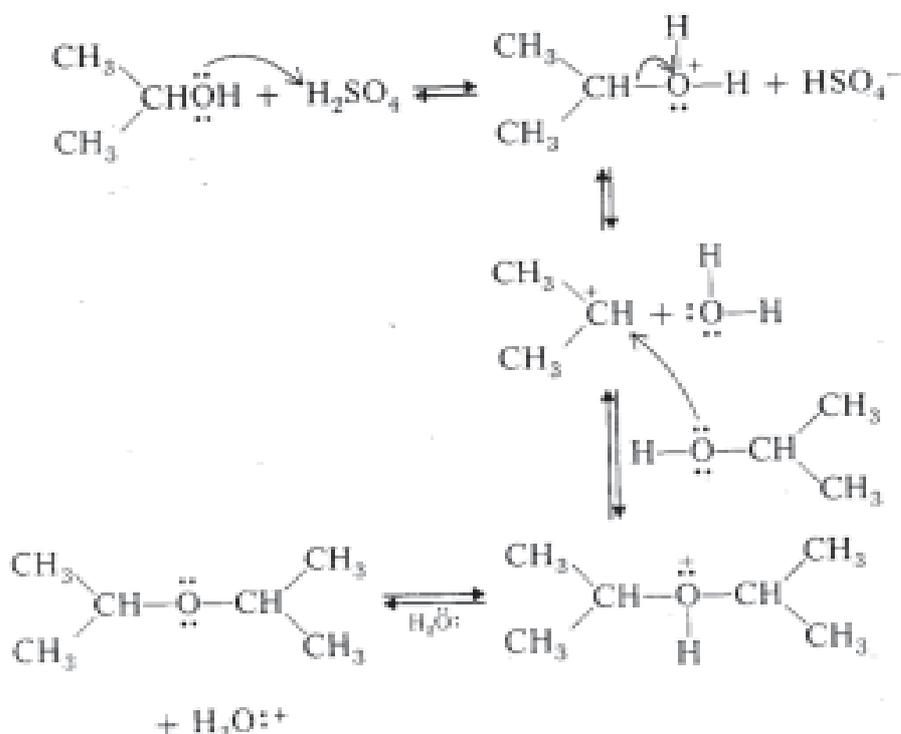
Os alcoóis primários reagem formando primeiramente um sulfato.



O sulfato de alquila reage, então, com um álcool, uma reação de substituição nucleofílica.



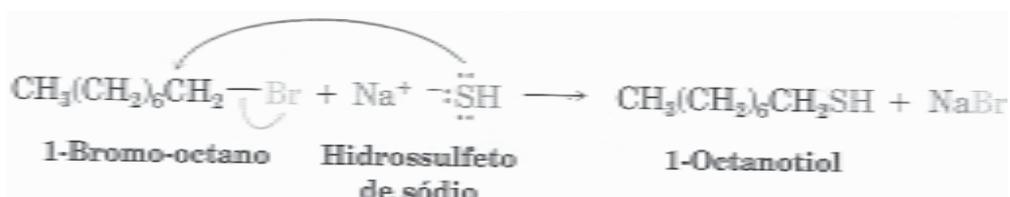
Os alcoóis secundários parecem reagir, primeiramente, com o ácido sulfúrico concentrado para formar carbocátions, e estes, então, reagem com outra molécula de álcool.



TIÓIS E SULFETOS

TIÓIS

São geralmente preparados a partir dos haletos de alquila por um deslocamento $\text{S}_{\text{N}}2$ por um nucleófilo contendo enxofre, como, por exemplo, o ânion hidrossulfeto, SH^- .



FENÓIS

a) A partir da fusão de ácidos sulfônicos com hidróxido de sódio (NaOH).

A reação ocorre à temperatura elevada, onde poucos grupos funcionais são capazes de resistir a essa condição um tanto drástica, assim a reação é limitada à preparação de fenóis alquil substituídos.



b) A partir do hidroperóxido de cumeno

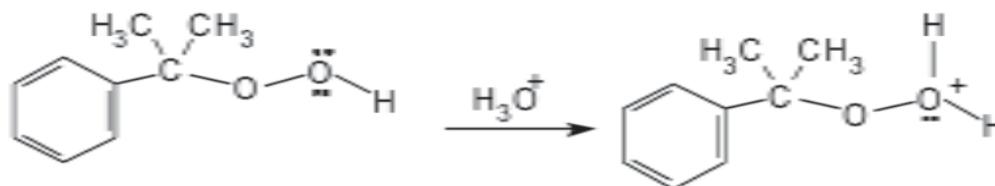
O cumeno (isopropilbenzeno) reage com o ar à temperatura elevada por um mecanismo radicalar para formar o hidroperóxido de cumeno, que então é convertido em fenol e acetona sob tratamento com ácido.

Exemplo:

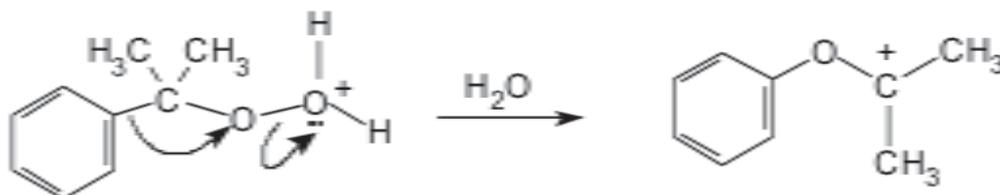


Mecanismo:

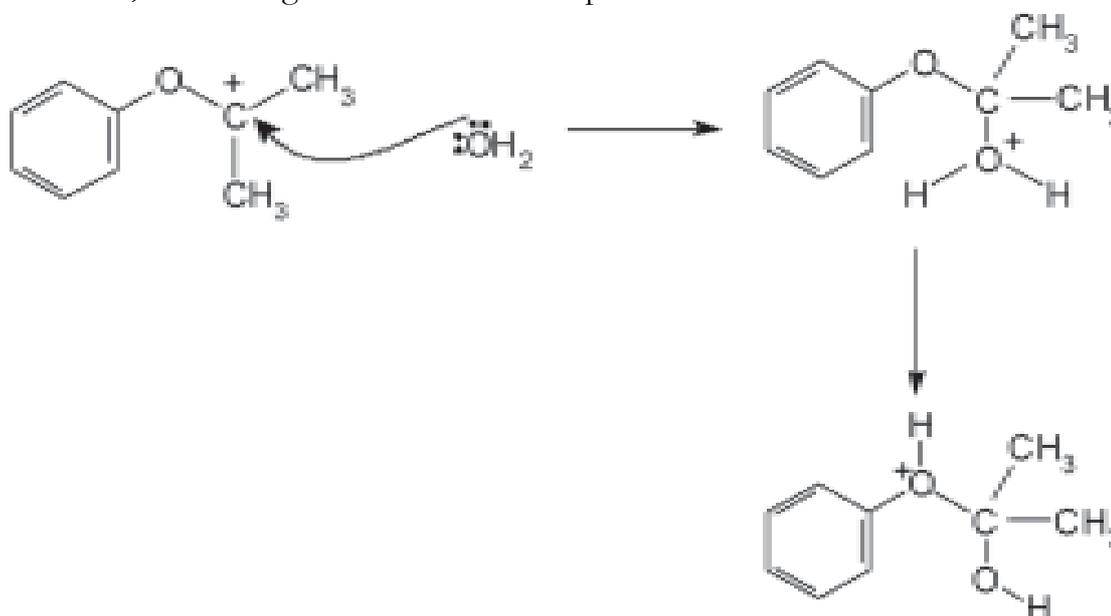
1ª Etapa: A protonação do grupo hidroperóxido do átomo de oxigênio terminal leva à formação do íon oxônio.



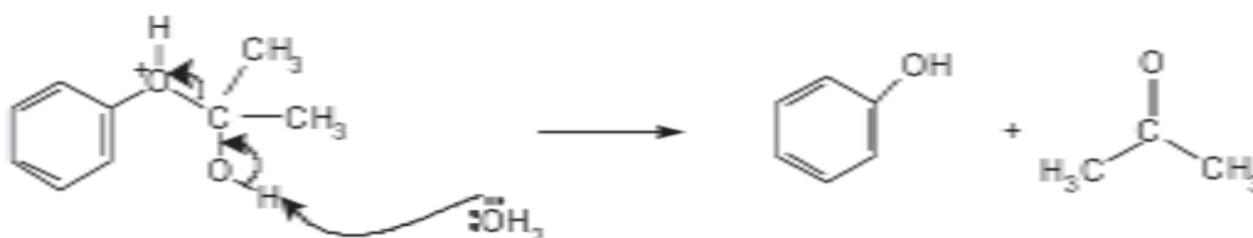
2ª Etapa; O íon oxônio sofre rearranjo por meio do grupo fenila do átomo de carbono para o átomo de oxigênio, dando origem ao carbocátion e expelindo a água como grupo de saída.



3ª Etapa: A adição nucleofílica de água no carbocátion forma outro íon oxônio. Que se rearranja por meio da transferência de H^+ de um oxigênio para outro, dando origem a um hemiacetal protonado.



4ª Etapa: A eliminação do fenol a partir do hemiacetal protonado leva à formação de acetona como subproduto.



Observação : Em aulas posteriores veremos um método melhor de preparação do fenol a partir de aminas aromáticas nas aulas 8ª e 9ª.

CONCLUSÃO

Esta aula foi abordada as propriedades físicas, nomenclatura, aplicações e métodos de preparação de alcoóis, éteres, fenóis e compostos de enxofre com o intuito de fazer um estudo comparativo dessas funções que diferenciam através dos grupos funcionais ligados ao átomo de oxigênio e enxofre. Observando a estrutura dos alcoóis, éteres e fenóis se assemelham com a estrutura da água pela troca de um hidrogênio por grupo alquil, aril, dialquil ou diaril.



RESUMO

Os alcoóis estão entre os compostos os mais versáteis, sendo abundante na natureza. Além disso, os alcoóis são muito importantes industrialmente e apresentam uma química muito rica. O método mais importante de preparar os alcoóis é através de compostos carbonilados com o reagente de Grignard.

Os éteres são compostos que possuem dois grupos orgânicos ligados ao mesmo átomo de oxigênio, ROR'. Esses grupos podem ser alquila, vinila ou arila, e o átomo de oxigênio pode fazer parte de uma cadeia linear ou de um anel.

Os éteres podem ser preparados tanto pela síntese de Williamson ou por uma seqüência de alcoximercuriação/desmercuriação.

Os tíóis são análogos sulfurados dos alcoóis, são geralmente preparados por uma reação SN_2 de um haleto de alquila com tiouréia. Uma reação de oxidação branda de tíóis leva à formação de dissulfetos, e uma redução nas mesmas condições forma novamente tiol. Os sulfetos, os análogos sulfurados dos éteres, são preparados por um tipo de reação SN_2 , semelhante à síntese de Williamson, entre um ânion tiolato e um haleto de alquila primário ou secundário.

Os fenóis são análogos aromáticos dos alcoóis. O membro mais simples, que dá o nome a esta classe de compostos, é o hidroxibenzeno ou fenol. Ele foi utilizado como anti-séptico em cirurgias, mas, como causava queimaduras foi substituído por outros derivados sintéticos. Vários derivados do fenol apresentam atividades anti-séptica, desinfetante e anestésica. Outros fenóis são usados como antioxidantes para retardar a rancificação em alimentos e cosméticos que contém ácidos graxos insaturados e, na gasolina, para prevenir a polimerização.

Os fenóis são largamente encontrados na natureza.

ATIVIDADES

1. Represente as estruturas correspondentes aos seguintes nomes dados pela IUPAC:

- a) 2-etil-2-buten-1-ol b) 2,6-dimetilfenol c) 1-butanol
 d) 2-metil-2-propanol e) butano-2-tiol f) 3-metilbutano-1-tiol
 g) 2-bromo-3-clorofenol h) *t*-butil metal éter



Responda essa questão com base na estrutura dos hidrocarbonetos mudando os grupos funcionais que são indicados acima.

2. Explique a diferença:

- a) 1-butanol, PE 117°C
 b) 2-butanol, PE 99,5°C
 c) 2-metil-2-propanol, pe 82,2°C

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Essa questão tem de analisar se a cadeia é linear ou ramificada e qual a influência no ponto de ebulição.

3. Coloque os seguintes haletos em ordem crescente de reatividade na síntese de Williamson:

- a) bromoetano, 2-bromopropano, bromobenzeno
 b) cloroetano, bromoetano, 1-iodopropeno.

AUTO-AVALIAÇÃO

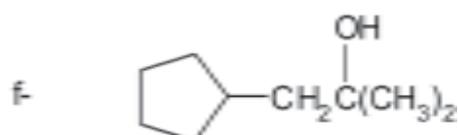
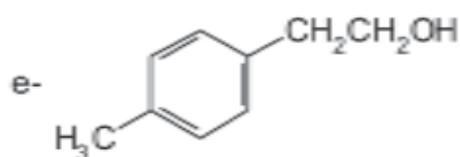
1. Quais os compostos carbonílicos você reduziria para preparar os seguintes compostos a partir da reação de Grignard? Escreva todas as possibilidades.

a- 2-metil-2-propanol

b- 1-etilciclo-hexanol

c- 3-fenil-3-pentanol

d- 2-fenil-2-pentanol





PRÓXIMA AULA

Iremos abordar a característica de acidez dos fenóis e alcoóis, como também as propriedades químicas dos alcoóis, éteres, compostos de enxofre e fenóis.

REFERÊNCIAS

- ALLINGER, Norman L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.
- SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.
- MCMURRY, John. **Química Orgânica: Combo**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.
- PETER, K.; VOLLHARDT, C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. São Paulo: Bookman, 2004.