

УДК 548.737:546.732:547.853.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
КООРДИНАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА
 $\{[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3], [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_4\}_n$**

Е.Е. Нетреба

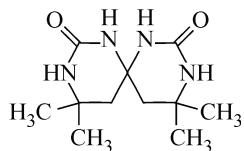
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: evgtnu@gmail.com

Статья поступила 13 марта 2014 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла определена кристаллическая структура координационного металлополимера $\{[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3], [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\times\{\text{NO}_3\}_4\}_n$ (**I**), полученного при взаимодействии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с моногидратом 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в среде ацетона. Кристаллографические характеристики **I**: структура триклинная, пр. гр. $P2/c$, $a = 15,2449(6)$, $b = 9,2600(3)$, $c = 18,4205(6)$ Å, $\beta = 103,321(4)^\circ$, $V = 2530,42(15)$ Å³, $Z = 2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{64}\text{N}_{14}\text{O}_{34}\text{Co}_3$, $d_x = 1,635$ г/см³, $T = 298$ К, $R_1 = 0,051$ для 3757 $F_0 > 4\sigma(F)$, $S = 1,03$ до $2\theta_{\max} = 58,08^\circ$. В кристалле **I** содержатся октаэдрические комплексные катионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, нитрат-анионы и металлополимерные цепочки состава $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2n+}_n$, в которых молекулы органического лиганда связаны между собой бинуклеарными комплексами кобальта.

Ключевые слова: кобальт(II), искаженный октаэдр, спирокарбон, координационный полимер, структура, РСА.

Координационные соединения с бидентантно-мостиковыми лигандами, содержащими гетероциклические конденсированные спироциклы, — производные карбамида, с точки зрения их физиоактивности практически не изучены. Одно из таких производных спиробициклоундеканового класса — 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk) (схема 1):



Спирокарбон вызывает интерес у исследователей различных сфер благодаря наличию ряда ценных биологических свойств: низкой токсичности ($LD_{50} = 3000$ мг/кг) [1], мембранотропности [2], кумулятивностью лейкозными клеткам линий L1210 мышей и СЕМ-Т4 человека [3]. Также доказано, что Sk влияет на физико-химические и функциональные свойства гемоглобина, состояние антиоксидантной системы регулирования внутриклеточных процессов через NO^\bullet и его дериваты [4]. Спирокарбон способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса и ячменя [5, 6]. В работах [7, 8] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у *Форзиции европейской* и корнеоб-

разования у Чубушника венечного. Применение Sk в сельском хозяйстве [9] показало, что Sk стимулирует рост и развитие шерсти у овец.

Спирокарбон благодаря особенностям своего структурного строения способен образовывать координационные полимеры. Ранее нами были получены и описаны $\{[Zn(C_{11}H_{20}N_4O_2)Cl_2]\}_n$ [10], $\{[UO_2(C_{11}H_{20}N_4O_2)(NO_3)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ [11], $\{[Mn(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\}_n$ [12], $\{[Cd(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_2]\}_n$ [13], $\{[Cu(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)](NO_3)_2\}_n$ [14] и $\{[Sc_2(C_{11}H_{20}N_4O_2)_3(H_2O)_6](NO_3)_6\}_n$ [15]. Поэтому получение и изучение координационных соединений данного лиганда как жесткого основания Льюиса может пояснить химизм его взаимодействия с ионами металлов различных групп и подгрупп Периодической системы.

Цель настоящей работы — синтез и рентгеноструктурное исследование нового координационного металлополимера — $\{[Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3], [Co(H_2O)_6](NO_3)_4\}_n$ (**I**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для получения **I** использовали $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ), $Sk \cdot H_2O$, полученный по методикам [16, 17], и ацетон (ОсЧ). Нитрат кобальта растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили спирокарбон в мольном соотношении 1:2 и смесь интенсивно перетирали до растворения. Полученный густой раствор выдерживали несколько дней до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-красного цвета промывали несколько раз ацетоном и сушили на воздухе. Выход по нитрату кобальта ~68 %.

Элементный анализ. Определение содержания С, Н, N в **I** проведено на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Найдено, %: С 20,98, Н 5,01, N 15,84. Для $\{[Co(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3], [Co(H_2O)_6](NO_3)_4\}_n$ вычислено, % С 21,21, Н 5,18, N 15,74.

Таблица 1

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры **I**

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$C_{22}H_{64}N_{14}O_{34}Co_3$
M	1245,66
Температура съемки, К	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK_α (0,71073)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P2/c$
Параметры ячейки: a , b , c , Å; β , град.	15,2449(6), 9,2600(3), 18,4205(6); 103,321(4)
V , Å ³	2530,42(15)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1,635
$\mu(MoK_\alpha)$, мм ⁻¹	1,083
$F(000)$	1294
Размер кристалла, мм	0,03×0,19×0,26
Область углов θ , град.	2,91—29,04
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 12$, $-23 \leq l \leq 23$
Число измер. / независ. рефлексов	28098 / 6113 ($R_{int} = 0,0642$)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3757
Число уточняемых переменных	375
R -фактор $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0514$, $wR_2 = 0,1011$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,1083$, $wR_2 = 0,1191$
GOOF по F^2	1,025
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, е/Å ³	0,449 и -0,329

ИКС. Спектры **I** и $\text{Sk}\cdot\text{H}_2\text{O}$ записывали в таблетках KBr на Фурье ИК спектрофотометре Spectrum ONE (PerkinElmer) в области 400—4000 cm^{-1} .

РСА. Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [18]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ несущего атома ($n = 1,5$ для воды и метильных групп, $n = 1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . При уточнении структуры налагались ограничения в разупорядоченном нитрат-анионе на длины связей N—O, которые принимались равными с точностью 0,01 Å, на планарность иона с точностью 0,1 Å и на равенство компонент тензора тепловых колебаний вдоль линий связей с точностью 0,01 Å². Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 914119, deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК спектрах соединения **I** и молекул $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sk}\cdot\text{H}_2\text{O}$), рис. 1 и 2, наблюдаются следующие характеристические полосы, (ν, cm^{-1}): для **I** — 3743 (H_2O), 3369 (HN), 2978, 2927, 2856 (CH_3 , CH_2), 1635 (C=O, амид-I), 1384, 1048, 1031, 826, 729 (NO_3^-), 1433 (C—N); для $\text{Sk}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — 3416 (H_2O), 3335, 3293, 3218 (HN), 3075, 2991, 2978 (CH_3 , CH_2), 1653 (C=O, амид-I), 1418 (C—N).

Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I), происходит смещение на 18 cm^{-1} в дальневолновую область из-за координирования карбонильной группы кобальтом [19]. На спектре **I** есть полоса поглощения координированной воды $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3743, 1568, 1515 cm^{-1} , также набор полос поглощения координированного Sk. По [20, 21] свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различные основные колебательные частоты: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{N}=\text{O}) \approx 1050\text{--}1060 \text{cm}^{-1}$, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{N}=\text{O}) \approx 1350\text{--}1400 \text{cm}^{-1}$ и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{--}840$ и $\approx 710\text{--}730 \text{cm}^{-1}$. В ИК спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$ [22]. На спектре **I** таковые линии присутствуют в областях: 1384, 1048, 1031, 826 и 729 cm^{-1} , которые соответствуют некоординированным нитрат-анионам.

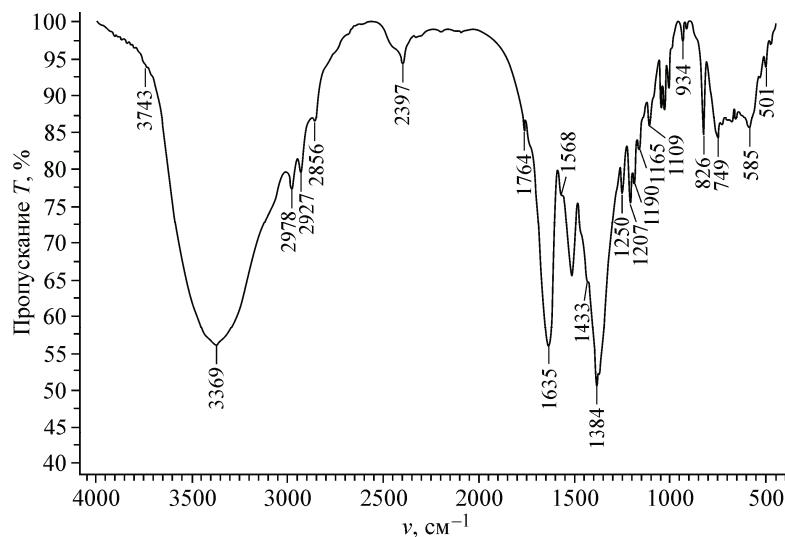


Рис. 1. ИК спектр соединения **I** (в таблетке KBr)

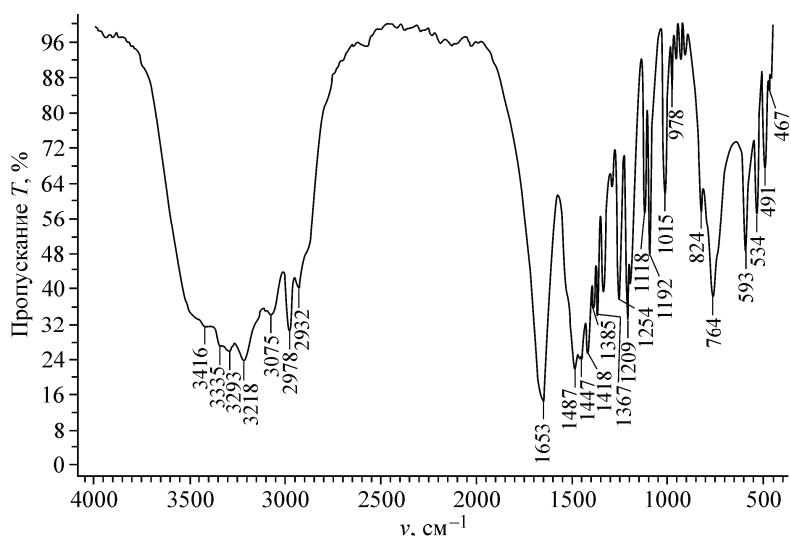


Рис. 2. ИК спектр лиганда $\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в таблетке KBr)

В кристаллах соединения I содержатся октаэдрические комплексные катионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, нитрат-анионы и металлополимерные цепочки состава $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{2n+}$, в которых молекулы органического лиганда связаны между собой бинуклеарными комплексами кобальта. Ионы Co(1) в цепочках образуют бинуклеарные комплексы, связанные с четырьмя молекулами органического лиганда и шестью молекулами воды. Каждый из ионов кобальта в бинуклеарном комплексе связан с тремя молекулами воды и тремя атомами кислорода лиганда O(1), O(2)ⁱ и O(2)ⁱⁱ [i: $1-x, y, 3/2-z$; ii: $x, -y, -1/2+z$], при этом атомы O(2)ⁱ и O(2)ⁱⁱ являются мостиковыми. Координационный полиэдр атома Co(1) представляет собой искаженный октаэдр с углами OCoO 78,35(9)—98,71(8)° (рис. 3 и 4, табл. 2).

Шестичленные гетероциклы органических лигандов находятся в конформации, промежуточной между *софой* и *твист-ванной*. В цикле, содержащем атом N(1), фрагмент N—C—N—C(Me₂) практически плоский (торсионный угол $-5,5(5) \text{ \AA}$), а атомы C_{spiro} и C(H₂) отклоняются в разные стороны относительно этой плоскости на 0,324(6) и $-0,307(6) \text{ \AA}$ соответственно. В цикле, содержащем атом N(3), атомы C(Me₂) и C(H₂) отклоняются на 0,262(7) и $-0,395(6) \text{ \AA}$.

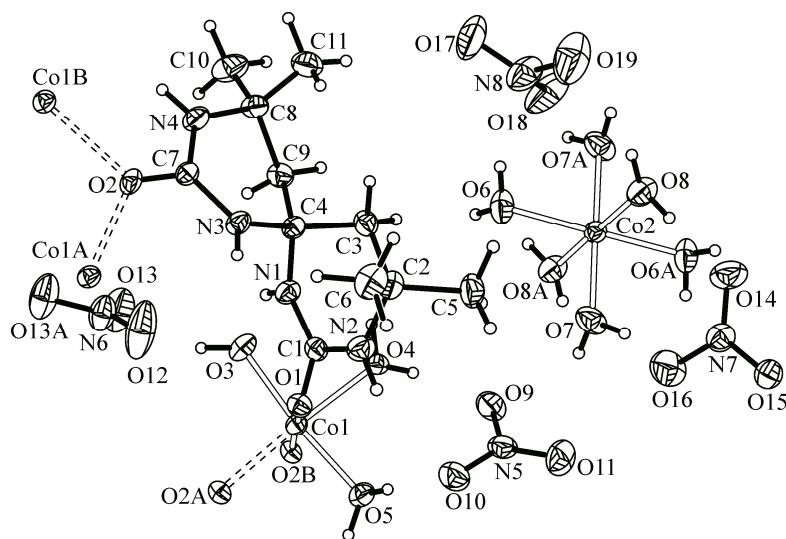


Рис. 3. Молекулярная структура I

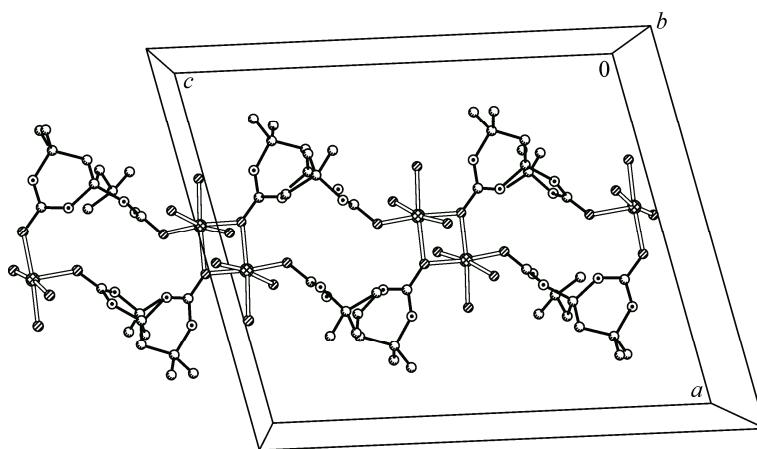


Рис. 4. Металлополимерные цепочки в кристалле I

соответственно от плоскости фрагмента $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}-\text{C}(\equiv \text{O})-\text{N}$ (торсионный угол $-13,9(5)^\circ$). В такой конформации циклов возникают укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}(3)\dots\text{H}(6\text{a})$ 2,00 Å и $\text{H}(3\text{c})\dots\text{H}(11\text{c})$ 2,07 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [23]).

В кристалле образованы множественные водородные связи как внутри металлополимерной цепочки $\text{N}(1)-\text{H}(1)\dots\text{O}(3)$ ($\text{N}\dots\text{O}$ 2,33 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 148°), $\text{N}(3)-\text{H}(3)\dots\text{O}(1)^i$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,06 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 145°), $\text{N}(4)-\text{H}(4)\dots\text{O}(4)^{iii}$ [$\text{iii}: x, -y, 1/2+z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,00 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 159°), так и между ними и гексааквакобальтом и нитрат-анионами $\text{O}(3)-\text{H}(3\text{a})\dots\text{O}(13)$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,91 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 156°), $\text{O}(3)-\text{H}(3\text{a})\dots\text{O}(11)^{iv}$ [$\text{iv}: x, -1+y, z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,91 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 156°), $\text{O}(4)-\text{H}(4\text{a})\dots\text{O}(15)^{iv}$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,88 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 161°), $\text{O}(4)-\text{H}(4\text{b})\dots\text{O}(9)$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,90 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 168°),

Таблица 2

Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I*

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
$\text{Co}(1)-\text{O}(1)$	2,079(2)	$\text{O}(1)\text{Co}(1)\text{O}(2)^2$	174,35(8)	$\text{O}(7)\text{Co}(2)\text{O}(6)$	92,40(12)
$\text{Co}(1)-\text{O}(2)^1$	2,146(2)	$\text{O}(1)\text{Co}(1)\text{O}(2)^1$	96,81(8)	$\text{O}(7)^3\text{Co}(2)\text{O}(6)^3$	92,40(12)
$\text{Co}(1)-\text{O}(2)^2$	2,153(2)	$\text{O}(1)\text{Co}(1)\text{O}(4)$	85,92(8)	$\text{O}(7)\text{Co}(2)\text{O}(6)^3$	87,60(12)
$\text{Co}(1)-\text{O}(3)$	2,062(2)	$\text{O}(2)^1\text{Co}(1)\text{O}(2)^2$	78,35(9)	$\text{O}(7)^3\text{Co}(2)\text{O}(7)$	180,00(7)
$\text{Co}(1)-\text{O}(4)$	2,141(2)	$\text{O}(3)\text{Co}(1)\text{O}(1)$	95,20(9)	$\text{O}(7)\text{Co}(2)\text{O}(8)$	90,12(11)
$\text{Co}(1)-\text{O}(5)$	2,029(2)	$\text{O}(3)\text{Co}(1)\text{O}(2)^2$	88,28(9)	$\text{O}(7)^3\text{Co}(2)\text{O}(8)$	89,88(11)
$\text{Co}(2)-\text{O}(6)^3$	2,098(2)	$\text{O}(3)\text{Co}(1)\text{O}(2)^1$	96,30(10)	$\text{O}(7)^3\text{Co}(2)\text{O}(8)^3$	90,12(11)
$\text{Co}(2)-\text{O}(6)$	2,098(2)	$\text{O}(3)\text{Co}(1)\text{O}(4)$	87,32(10)	$\text{O}(7)\text{Co}(2)\text{O}(8)^3$	89,88(11)
$\text{Co}(2)-\text{O}(7)^3$	2,034(3)	$\text{O}(4)\text{Co}(1)\text{O}(2)^2$	98,71(8)	$\text{O}(8)\text{Co}(2)\text{O}(6)^3$	87,17(10)
$\text{Co}(2)-\text{O}(7)$	2,034(3)	$\text{O}(4)\text{Co}(1)\text{O}(2)^1$	175,24(8)	$\text{O}(8)^3\text{Co}(2)\text{O}(6)^3$	92,83(10)
$\text{Co}(2)-\text{O}(8)$	2,097(2)	$\text{O}(5)\text{Co}(1)\text{O}(1)$	89,04(9)	$\text{O}(8)^3\text{Co}(2)\text{O}(6)$	87,17(10)
$\text{Co}(2)-\text{O}(8)^3$	2,097(2)	$\text{O}(5)\text{Co}(1)\text{O}(2)^1$	91,31(9)	$\text{O}(8)\text{Co}(2)\text{O}(6)$	92,83(10)
$\text{O}(2)-\text{Co}(1)^4$	2,153(2)	$\text{O}(5)\text{Co}(1)\text{O}(2)^2$	88,16(9)	$\text{C}(1)\text{O}(1)\text{Co}(1)$	129,4(2)
$\text{O}(2)-\text{Co}(1)^1$	2,146(2)	$\text{O}(5)\text{Co}(1)\text{O}(3)$	170,78(10)	$\text{Co}(1)^1\text{O}(2)\text{Co}(1)^4$	101,65(9)
		$\text{O}(5)\text{Co}(1)\text{O}(4)$	84,82(9)	$\text{C}(7)\text{O}(2)\text{Co}(1)^4$	127,98(19)
		$\text{O}(7)^3\text{Co}(2)\text{O}(6)$	87,60(12)	$\text{C}(7)\text{O}(2)\text{Co}(1)^1$	130,27(19)

*Операции симметрии: $^1 [1-x, +y, 3/2-z]$; $^2 [+x, -y, -1/2+z]$; $^3 [-x, 1-y, 1-z]$; $^4 [+x, -y, 1/2+z]$.

O(5)—H(5a)...O(10)^v [v: 1-x, 1-y, 1-z] (H...O 2,15 Å, O—H...O 133°), O(5)—H(5b)...O(10) (H...O 1,91 Å, O—H...O 174°), O(6)—H(6e)...O(15)^{iv} (H...O 1,98 Å, O—H...O 147°), O(7)—H(7a)...O(9) (H...O 2,15 Å, O—H...O 123°), O(7)—H(7a)...O(16) (H...O 2,00 Å, O—H...O 153°), O(8)—H(8a)...O(14) (H...O 2,01 Å, O—H...O 167°), O(8)—H(5b)...O(19)^{vi} [vi: -x, y, 2/3-z] (H...O 1,98 Å, O—H...O 145°), которые связывают цепочки в трехмерную структуру.

Таким образом, впервые синтезирован координационный металлополимер нитрата кобальта(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Прямыми рентгеноструктурным анализом решена его структура. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей строения спирокарбон является бидентатно-мостиковым лигандом и способен образовывать полинуклеарные координационные мостиковые металлополимеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mahbub A., Fazal H., Khalid L.* // Ind. J. Exp. Biology. – 1992. – **30**. – P. 1181.
2. Дудок К.П., Федорович А.М., Дудок Т.Г. и др. // Біологічні студії / Studia Biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 23.
3. Старикович Л.С., Старикович М.О., Речицький О.Н. и др. // Біологічні Студії / Studia Biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 93.
4. Дудок К.П., Старикович Л.С., Речицький О.Н. и др. // Вісн. Львів. універ. Сер. біологічна. – 2012. – **60**. – С. 126.
5. Мусатов А.Г., Семяшкина А.А., Дашиевский Р.Ф. // Хранение и переработка зерна. – 2007. – **7**. – С. 38.
6. Злобин А.И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М.: Московская с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1994.
7. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // Тез. докл. конф. "Интродукция, акклиматизация и культивация растений". – Калининград, 1998. – С. 50.
8. Хрусталева Л.И. Экзогенные регуляторы роста и их влияние на геном растения. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. – М.: Московская с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1994.
9. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Херсон: Херсонский гос. аграрный ун-т, 1998.
10. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М. // Журн. Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2012. – **25 (64)**, № 2. – С. 252.
11. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М. // Журн. координац. химии. – 2013. – **39**, № 2. – С. 124.
12. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 2. – С. 319.
13. Нетреба Е.Е. // Укр. хим. журн. – 2013. – **79**, № 2. – С. 22.
14. Нетреба Е.Е. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 907.
15. Нетреба Е.Е. // Журн. неорган. химии. – 2014. – **59**, № 4. – С. 470.
16. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Журн. наук. Вісн. Ужг. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – **25**, № 1. – С. 107.
17. Нетреба Е.Е., Папаянина Е.С. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 756 – 764.
18. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
19. Баличева Т.Г. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983.
20. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
21. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
22. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высш. шк., 2003.
23. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.