

Bindungsmuster zweier C₉₀-Isomere, bestimmt durch Strukturaufklärung von C₉₀Cl₃₂**

Erhard Kemnitz* und Sergey I. Troyanov*

Seit der Entdeckung der Fullerene C₆₀ und C₇₀ sind die Isolierung und Charakterisierung der stabilen Isomere höherer Fullerene ein bedeutendes Forschungsgebiet. Wegen des sehr geringen Gehalts an höheren Fullerenen im fullerenhaltigen Ruß sind allerdings vielstufige HPLC-Verfahren für ihre Abtrennung nötig. Ihre (allerdings nicht immer eindeutige) Charakterisierung erfolgt üblicherweise ¹³C-NMR-spektroskopisch, unterstützt durch Berechnungen ihrer relativen Stabilität.^[1] Eine weitere Methode zur Charakterisierung höherer Fullerene macht von ihren Derivaten Gebrauch, die in der Regel viel leichter getrennt werden können. So sind in letzter Zeit die Strukturen einiger Isomere von C₇₄,^[2] C₇₆,^[3] C₇₈,^[2,4] C₈₀^[5] und C₈₄^[6] in Form ihrer halogenierten, trifluormethylierten oder anderer Derivate untersucht worden.

Für noch höhere Fullerene ergibt sich ein weiteres Problem aus der steigenden Zahl ihrer Käfigisomere, die der Regel der isolierten Pentagone (Isolated Pentagon Rule, IPR) folgen.^[7] So traten im Fall von C₉₀, das eine „magische“ 6n-Zahl von C-Atomen sowie 46 mögliche IPR-Isomere aufweist,^[7,8] Unsicherheiten bei der Zuordnung von ¹³C-NMR-Spektrallinien in Isomerengemischen auf.^[9–11] Kürzlich wurde ein wahrscheinliches Additionsmuster von zwölf CF₃-Gruppen im C₉₀-Käfig (als Isomer 32 vermutet) auf Basis eines ¹⁹F-NMR-Spektrums von C₉₀(CF₃)₁₂ vorgeschlagen.^[4c] Hier berichten wir über die Synthese und röntgenographische Untersuchung von C₉₀Cl₃₂, die die Bestimmung der Käfigstrukturen von zwei C₉₀-Isomeren ermöglichte. Eines dieser C₉₀-Isomere war nicht als Bestandteil eines synthetischen Gemisches erwartet worden.

Eine Mischung (15 mg, MER Corp.) höherer Fullerene zwischen C₇₆ und C₉₆ (außer C₈₀) mit kleinen Anteilen C₆₀ und C₇₀ wurde mit einem Überschuss an SbCl₅ (0.5 mL) in einer Glasampulle bei 350 °C ein bis zwei Wochen lang zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle geöffnet und überschüssiges SbCl₅ mehrmals mit konzentrierter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Neben einigen anderen Fullerenchloriden (z. B. D_{3d}-C₆₀Cl₃₀, das bereits früher nach

derselben Methode zugänglich war),^[12] konnte kristallines C₉₀Cl₃₂ in der getrockneten Produktmischung in Form dünner, Rombus-ähnlicher, leicht gelblicher Plättchen erhalten werden. Seine Zusammensetzung und Kristallstruktur wurden röntgenkristallographisch mithilfe von Synchrotronstrahlung bestimmt.^[13]

Die Bildung verschiedener kristalliner Phasen in Form gut unterscheidbarer und isolierbarer Einkristalle wurde von uns bereits früher mehrmals bei der Halogenierung von Fullerenmischungen beobachtet. So bildeten sich z. B. bei der Bromierung eines C₇₀ mit 98.5 % Reinheit mit nur 1 % C₆₀ sowie kleinen Anteilen an höheren Fullerenen qualitativ gute Kristalle von C₇₈Br₁₈, mit denen die erste Röntgenstrukturbestimmung höherer Fullerenhalogenide gelang.^[4a] Jüngste Versuche zur Chlorierung von C₇₀ vergleichbarer Qualität mit einer TiCl₄/Br₂-Mischung lieferten neben C₇₀Cl₁₀ abtrennbare Einkristalle von C₆₀X₂₄ (X = Cl, Br) sowie C₇₈Cl₁₈.^[4c]

Zwei kristalline Modifikationen von C₉₀Cl₃₂ wurden gefunden, die beide im Wesentlichen dieselben C₉₀Cl₃₂-Moleküle enthalten, die durch eine formale Fehlordnung einer C-C-Bindung gekennzeichnet sind. Tatsächlich liegen jedoch zwei leicht unterschiedliche C₉₀Cl₃₂-Moleküle auf derselben kristallographischen Position vor, die zu Chloriden unterschiedlicher Käfigisomere von C₉₀ gehören. Die Hauptkomponente mit einem Besetzungsfaktor von ca. 80 % soll zuerst beschrieben werden. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, hat das gesamte C₉₀Cl₃₂-Molekül die nichtkristallographische C_s-Symmetrie mit einer Spiegelebene, die durch die Mitte der C-C-Bindungen geht, die die linke und rechte Hälfte des C₉₀-Käfigs verbinden (Abbildung 1, links). Dieser Käfig mit idealisierter C_{2v}-Symmetrie ist eindeutig das Isomer 46 unter den insgesamt 46 möglichen IPR-Isomeren von C₉₀ entsprechend der auf ihren spiralen Codes beruhenden Klassifikation.^[7] Frühere NMR-Daten von Gemischen verschiedener C₉₀-Isomere gaben Hinweise auf das Vorliegen fünf ver-

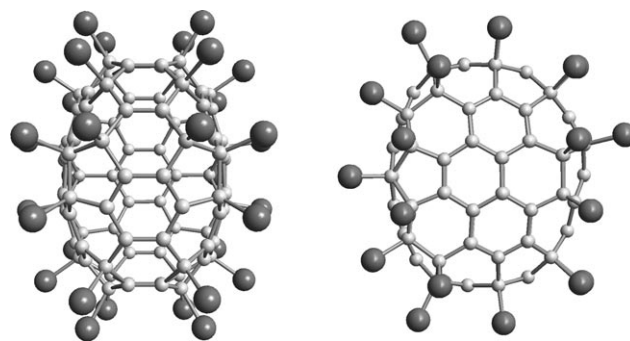


Abbildung 1. Zwei Projektionen der C₉₀Cl₃₂-Moleküle mit C₉₀(46)-Fullerenkäfig; hellgrau C, dunkelgrau Cl.

[*] Prof. Dr. E. Kemnitz
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7277
E-Mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

Prof. Dr. S. I. Troyanov
Department of Chemistry, Moscow State University
119991 Moskau, Leninskie gory (Russland)
Fax: (+7) 495-939-1240
E-Mail: stroyano@thermo.chem.msu.ru

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch die Russian Foundation for Basic Research (09-03-00433 und 09-03-91337) sowie die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ke 489/26-2) gefördert.

schiedener Spezies, gemäß der Interpretation der Autoren insbesondere das Isomer 36 (C_{2v}) und ein C_2 -Isomer.^[9] Nach quantenchemischen Rechnungen sollte allerdings das Isomer 45 (C_2) die stabilste Spezies sein, gefolgt von den Isomeren 46 (C_{2v}) und 35 (C_s).^[10,11,14] Daraufhin wurden die publizierten experimentellen NMR-Daten für die Hauptfraktion alternativ interpretiert, demzufolge eine Mischung der Isomere 46 und 35 vorlag.^[10,11]

Daher ist die Isolierung von $C_{90}Cl_{32}$ als Chlorderivat des C_{2v} - C_{90} -Isomers 46 nicht überraschend; allerdings lassen unsere kristallographischen Daten auf das Vorliegen eines anderen $C_{90}Cl_{32}$ -Moleküls schließen, das von einem weiteren C_{90} -Isomer stammt. Die Strukturdaten beider kristallinen Modifikationen, die bei Chlorierung verschiedener Chargen höherer Fullerenen immer wieder erhalten wurden, deuteten eine formale Fehlordnung von zwei C-Atomen als Ergebnis der Überlagerung zweier C_{90} -Käfige an. Dies äußert sich in der Drehung einer C-C-Bindung um 90° , was einer pyrocyclischen Stone-Wales-Transformation ähnelt (Abbildung 2). Eine nähere Untersuchung der Bindigkeit des

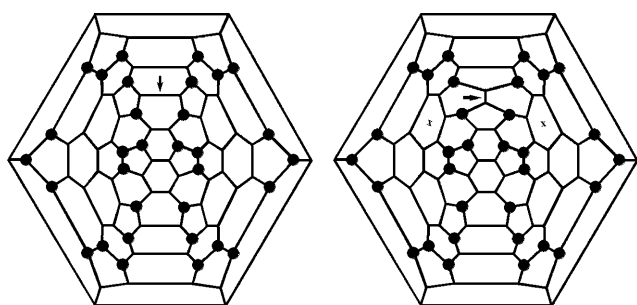


Abbildung 2. Schlegel-Diagramme zweier $C_{90}Cl_{32}$ -Moleküle, die im selben Kristall vorliegen, der sowohl $C_{90}(46)$ - (links) wie auch $C_{90}(34)$ -Käfige enthält. Die Pfeile zeigen C-C-Bindungen an, die in den beiden Käfigen unterschiedlich orientiert sind.

zweiten Kohlenstoffkäfigs zeigt eindeutig das Vorliegen des zweiten Isomers C_s - C_{90} (34). Der Kohlenstoffkäfig von C_{90} (46) enthält nur ein Hexagon, das von sechs weiteren Hexagons umgeben ist (das entfernteste Hexagon in der linken Projektion in Abbildung 1 und das größte begrenzende Hexagon im Schlegel-Diagramm in Abbildung 2). Der Käfig von C_{90} (34) enthält hingegen drei derartige Hexagons (zwei sind durch Kreuze im Schlegeldiagramm in Abbildung 2 gekennzeichnet), und im Käfig von C_s - C_{90} (35) ist keines zu finden.^[7]

Die Verfeinerung der relativen Besetzung der fehlgeordneten C-Atome ergab einen näherungsweisen Gehalt an $C_{90}Cl_{32}$ -Molekülen mit dem Kohlenstoffkäfig von Isomer 34 von 28(4) % für Struktur I und 17(2) % für Struktur II. Somit ist erwiesen, dass C_s - C_{90} (34) in der ursprünglichen Fullerenmischung enthalten gewesen ist, obwohl sein relativer Gehalt nicht unbedingt dem im $C_{90}Cl_{32}$ -Kristall gefundenen entsprechen muss. Isomer 34 hat nach verschiedenen Rechnungen eine relativ hohe Bildungsenthalpie ($80\text{--}93\text{ kJ mol}^{-1}$),^[10,11] weist aber zugleich auch eine relativ breite HOMO-LUMO-Lücke von ca. 2.0 eV auf, die zu seiner hohen kinetischen Stabilität beitragen könnte. Aus dieser Sicht kann das Auf-

treten des Isomers 34 anstelle von Isomer 35 in der mithilfe hochauflösender ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersuchten Isomerenmischung^[9] nicht ausgeschlossen werden.

Das $C_{90}Cl_{32}$ -Molekül ist das chlorreichste Derivat des höchsten bisher röntgenkristallographisch untersuchten Fulleren. Der Einsatz von heißem SbCl_5 als Chlorierungsmittel gewährleistet den höchstmöglichen Chlorierungsgrad für ein gegebenes Fulleren. C_{60} und C_{70} wurden mit dieser Methode zu $C_{60}Cl_{30}$ bzw. $C_{70}Cl_{28}$ chloriert.^[12,16] Flüssiges SbCl_5 bietet außerdem gute Voraussetzungen für ein Kristallwachstum. Das Additionsmuster der 32 Cl-Atome am C_{90} -Fullerengerüst kann als maximale Nutzung von Pentagon-Hexagon-Hexagon-Verknüpfungen aufgefasst werden, die günstige Chlorierungspositionen darstellen. Alle bekannten Strukturen höherer Fullerenchloride folgen dem Prinzip, dass Dreifachkontakte von Cl-Atomen unbedingt vermieden werden, während 1,2-Kontakte gebundener Cl-Atome unter gleichzeitiger Bildung ausgedehnter aromatischer Systeme möglich sind. Deshalb liegen in den Molekülen $C_{60}Cl_{28}$,^[17] $C_{60}Cl_{30}$,^[12,17] $C_{70}Cl_{28}$ ^[16] und $C_{76}Cl_{18}$ ausgedehnte Ketten von gebundenen Cl-Atomen vor.^[3]

In beiden gefundenen C_s - $C_{90}Cl_{32}$ -Molekülen sind zwei neungliedrige und zwei dreigliedrige Ketten von Cl-Atomen in 1,2-Position zueinander stehend vorhanden. Die anderen acht Cl-Atome besetzen isolierte Positionen im C_{90} -Gerüst. Als Resultat liegen in beiden $C_{90}Cl_{32}$ -Molekülen vier isolierte, quasiaromatische Systeme vor: ein Anthracen-ähnliches Fragment, zwei Phenantren-ähnliche Fragmente und ein benzoider Ring. Ihre mittleren C-C-Abstände liegen bei 1.40 , 1.40 bzw. 1.38 \AA und sind praktisch identisch für die Moleküle in beiden kristallinen Modifikationen.

Von den fünf isolierten C-C-Doppelbindungen ist eine fehlgeordnet, und die übrigen vier haben mittlere Bindungslängen von 1.34 \AA . Erwartungsgemäß sind die längsten C-C-Bindungen diejenigen zwischen zwei sp^3 -hybridisierten C-Atomen, die beide Cl-Atome tragen. Bindungen, an die zwei Hexagons grenzen (6:6-Bindungen) und die mittlere Bindungslängen von 1.54 \AA haben, lassen sich von Bindungen unterscheiden, an die ein Hexagon und ein Pentagon (6:5-Bindungen) angrenzen (mittlere Bindungslänge: 1.60 \AA). Der durchschnittliche C-Cl-Abstand ähnelt mit 1.80 \AA den Werten für D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ (1.78 \AA),^[12] $C_{60}Cl_{24}$ (1.82 \AA)^[18] und $C_{76}Cl_{18}$ (1.81 \AA).^[3] Die kleinsten intramolekularen Cl...Cl-Abstände (3.02 \AA) finden sich zwischen Cl-Atomen, die an C-Atome gebunden sind, die 6:6-Bindungen eingehen.

Da die Isomere 46 und 34 die gleichen Cl-Additionsmuster ergeben, ist eine Mischkristallisation der beiden $C_{90}Cl_{32}$ -Spezies möglich. Die Molekülpackungsdiagramme der zwei kristallinen Modifikationen von $C_{90}Cl_{32}$ sind in Abbildung 3 gezeigt. Die monokline (I) wie die trikline Modifikation (II) haben Packungsmotive, die aus zwei Schichtsystemen bestehen, die nahezu orthogonal (I) bzw. leicht geneigt zueinander (II) stehen. Die relativen Positionen benachbarter Moleküle innerhalb der vertikalen Schichten sind parallel in I und antiparallel in II. Beide Packungen zeichnen sich durch recht kurze intermolekulare Cl...Cl-Kontakte ($3.10\text{--}3.35\text{ \AA}$) aus, die typisch für Strukturen lösungsmittelfreier Fullerenchloride sind, wie sie bisher kristallographisch charakterisiert wurden.^[3,4b,c,12] Zur Erklärung dieses Phänomens wurde das

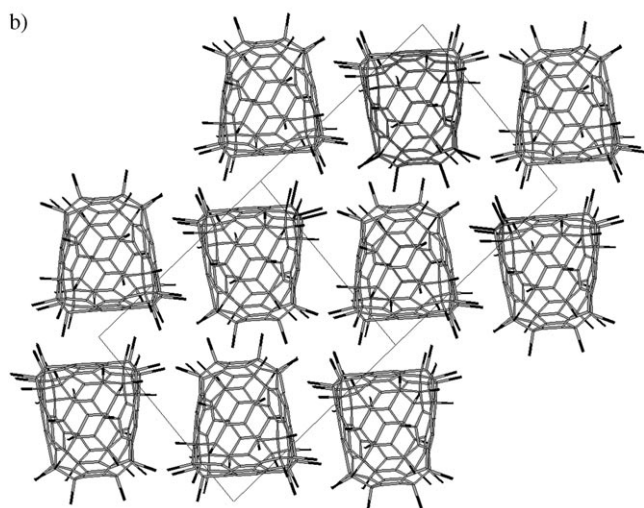
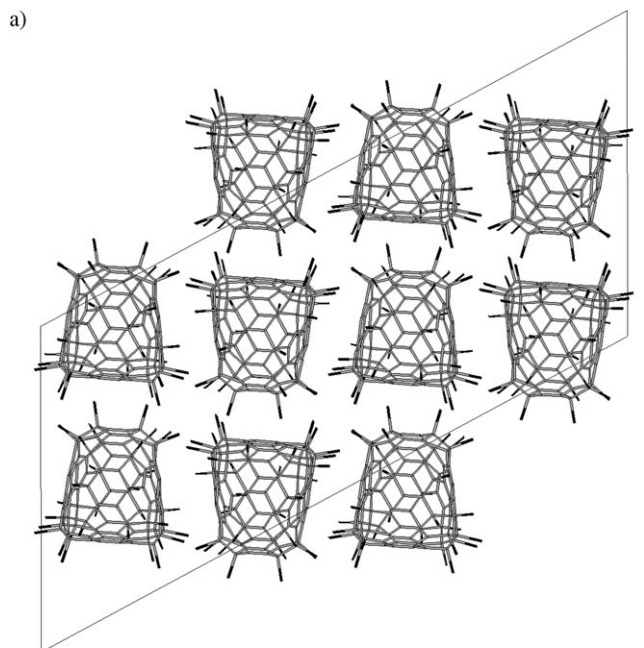


Abbildung 3. Packung der $C_{90}Cl_{32}$ -Moleküle in den Kristallmodifikationen I (a) und II (b).

Vorliegen spezieller, aber nicht eindeutig definierter $Cl \cdots Cl$ -Wechselwirkungen postuliert.^[3,4b] Unserer Meinung nach sind diese kurzen $Cl \cdots Cl$ -Kontakte möglich, weil Cl-Atome in Fullerenchloriden keine signifikante negative Ladung tragen. Dies wurde quantitativ durch die Untersuchung der Elektronendichte von $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ bestätigt, in dem drei Typen von Cl-Atomen gefunden wurden, die mit -0.13 , -0.08 und sogar $+0.06 e$ sehr geringe Ladungsdichten tragen.^[19] Derartige Ladungsverteilungen könnten durch die hohe Elektronenaffinität von Fullerenen verursacht sein, die sich z.B. dadurch äußert, dass Fullerene leicht mehrfach geladene Anionen bilden. Bei Fullerenchloriden sollte daher die gegenseitige Abstoßung der Cl-Atome verringert sein, was die kürzeren intermolekularen $Cl \cdots Cl$ -Kontakte erklärt.

Wie wir hier gezeigt haben, führt die Chlorierung einer Mischung von höheren Fullerenen mithilfe von $SbCl_5$ zur Bildung von $C_{90}Cl_{32}$, was dem maximalen Chlorierungsgrad für Fullerene entspricht. Das Additionsmuster der 32 Cl-Atome zeichnet sich durch das Vorliegen linearer Ketten von 1,2-gebundenen Cl-Atomen sowie isolierter Cl-Atome aus, was zur Bildung isolierter aromatischer Systeme und C-C-Doppelbindungen im Gerüst des C_{90} -Fullerenkäfigs führt. Die erste röntgenkristallographische Untersuchung von C_{90} -Derivaten belegt das Vorliegen von $C_{90}(46)$ - und $C_{90}(34)$ -Isomeren als Hauptkomponenten. Das Isomer 34 von C_{90} wurde erstmals experimentell nachgewiesen, was Anlass zu einer kritischen Überprüfung der Interpretation früherer NMR-Daten für C_{90} gibt.

Eingegangen am 26. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 19. Februar 2009

Stichwörter: Chlorierung · Fullerene · Isomere · Käfig-Isomere · Strukturaufklärung

- [1] a) R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Wetten, *Nature* **1991**, 353, 149–153; b) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature* **1992**, 357, 142–145; c) J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7642–7645; d) C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2362–2374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2268–2280.
- [2] N. B. Shustova, I. V. Kuvychko, R. D. Bolskar, K. Seppelt, S. H. Strauss, A. A. Popov, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15793–15798.
- [3] K. S. Simeonov, K. Yu. Amsharov, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8571–8573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8419–8421.
- [4] a) S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3916–3919; b) K. S. Simeonov, K. Yu. Amsharov, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9585–9590; c) K. S. Simeonov, K. Yu. Amsharov, E. Krokos, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6379–6381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6283–6285; d) A. V. Burtsev, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Crystallogr. Rep.* **2008**, 53, 639–644; e) I. E. Kareev, A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13471–13489.
- [5] K. S. Simeonov, K. Yu. Amsharov, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 15, 1812–1815.
- [6] a) J. Crassous, J. Rivera, N. S. Fender, L. Shu, L. Echegoyen, C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1716–1721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1613–1617; b) I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6300–6303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6204–6207.
- [7] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [8] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 177–180.
- [9] a) Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosho, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 359, 3–9; b) Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M.

- Kainosho in *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later* (Hrsg.: W. Andreoni), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 139–147.
- [10] Z. Slanina, X. Zhao, S.-L. Lee, E. Osawa, *Scr. Mater.* **2000**, *43*, 733–741.
- [11] G. Sun, *Chem. Phys.* **2003**, *289*, 371–380.
- [12] P. A. Troshin, R. N. Lubovskaya, I. N. Ioffe, N. B. Shustova, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 238–241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 234–237.
- [13] Die Datensammlung erfolgte mit einem MAR225-CCD-Detektor bei 100 K unter Synchrotronbestrahlung am BESSY-Speicherring ($\lambda = 0.9050$ Å, BL14.2, PSF der Freien Universität Berlin). Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**). C₉₀Cl₃₂-I: $M = 2215.30$, monoklin, $C2/c$, $a = 47.5533(2)$, $b = 14.9608(1)$, $c = 23.2785(1)$ Å, $\beta = 118.2182(3)^\circ$, $V = 14592.9(1)$ Å³, $Z = 4$, $wR_2 = 0.210$ (für 15042 Reflexe und 1118 Parameter), $R_1 = 0.079$ (für 14286 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). C₉₀Cl₃₂-II: triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.8335(1)$, $b = 15.2243(1)$, $c = 16.0550(1)$ Å, $\alpha = 94.6749(4)$, $\beta = 90.1735(3)$, $\gamma = 93.7615(4)^\circ$, $V = 3605.72(4)$ Å³, $Z = 2$, $wR_2 = 0.122$ (für 13168 Reflexe und 1108 Parameter), $R_1 = 0.045$ (für 11431 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). In beiden kristallinen Modifikationen von C₉₀Cl₃₂ besetzen zwei C-Atome jeweils zwei verschiedene Positionen, wobei das Auftreten beider Paare von C-Atomen anzeigt, dass auch das zweite C₉₀Cl₃₂-Isomer im selben Kristall enthalten ist. CCDC 713663 und 713664 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.).
- [14] M. Watanabe, D. Ishimaru, N. Mizorogi, M. Kiuchi, J. Aihara, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *726*, 11–16.
- [15] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501–503.
- [16] S. I. Troyanov, N. B. Shustova, I. N. Ioffe, A. P. Turnbull, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2005**, 72–74.
- [17] S. I. Troyanov, N. B. Shustova, A. A. Popov, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 436–439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 432–435.
- [18] N. B. Shustova, A. A. Popov, L. N. Sidorov, A. P. Turnbull, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Chem. Commun.* **2005**, 1411–1413.
- [19] C. B. Hübschle, S. Scheins, M. Weber, P. Luger, A. Wagner, T. Koritsánszky, S. I. Troyanov, O. V. Boltalina, I. V. Goldt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1910–1920.