

DOI: 10.17516/1998-2836-0183

УДК 547.1'13:546.725:542.06

Pd/Cu-Catalyzed Coupling of Cyclopentadienyliron Dicarbonyl Iodide and Methyl Propiolate in Synthesis of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOME}$

Victor V. Verpekin* and Alexander A. Kondrasenko
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.05.2020, received in revised form 01.06.2020, accepted 07.06.2020

Abstract. The conditions of successful iron-carbon coupling in the reaction between cyclopentadienyliron dicarbonyl iodide and methyl propiolate upon the Pd/Cu catalysis were determined. A new high-yield synthetic approach to the methoxycarbonylethynyl iron complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOME}$ were developed.

Keywords: iron, palladium, copper, iron-carbon coupling, acetylide complexes.

Citation: Verpekin V.V., Kondrasenko A.A. Pd/Cu-catalyzed coupling of cyclopentadienyliron dicarbonyl iodide and methyl propiolate in synthesis of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOME}$, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(2), 297-303. DOI: 10.17516/1998-2836-0183

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvv@icct.ru, vvv@sany-ok.ru

Синтез $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ через Pd/Cu-катализируемое сочетание циклопентадиенилдикарбонилиодида железа и метилпропиолата

В.В. Верпекин, А.А. Кондрасенко

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Найдены оптимальные условия для проведения реакции сочетания железо-углерод между циклопентадиенилдикарбонилиодидом железа и метилпропиолатом в условиях Pd/Cu катализа. Предложена новая методика синтеза этинилметоксикарбонильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$, позволяющая получать его с количественными выходами.

Ключевые слова: железо, палладий, медь, сочетание железо-углерод, ацетиленидные комплексы.

Цитирование: Верпекин, В.В. Синтез $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ через Pd/Cu-катализируемое сочетание циклопентадиенилдикарбонилиодида железа и метилпропиолата / В.В. Верпекин, А.А. Кондрасенко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(2). С. 297-303. DOI: 10.17516/1998-2836-0183

Введение

Переходные металлы, содержащие σ -алкинильные и σ -полииновые лиганды, обычно используют как модельные системы для изучения люминесценции, нелинейно-оптических свойств и процессов переноса электронов на молекулярном уровне. В последнее время их также начали рассматривать как прекурсоры для создания функциональных материалов [1–4] и катализаторов процессов восстановления протонов до водорода [5, 6]. В связи с этим разработка методов, позволяющих селективно получать σ -алкинильные комплексы с максимальными выходами, является актуальной [7].

Наиболее перспективны подходы, основанные на использовании катализируемых реакций сочетания металл-алкинил. Для проведения таких реакций в качестве катализаторов могут использоваться соединения меди [8], золота [9], палладия [10], а в качестве источников σ -алкинильных лигандов – терминальные алкины, триалкилстанилацетилены, триметилсилацетилены. Эти методы позволяют проводить реакции сочетания металл-углерод с высокими выходами в стандартных условиях, с использованием стабильных исходных веществ. Так, группой Коитиро Ошимы было предложено использовать металлоорганический аналог Pd/Cu-катализируемых реакций сочетания Соногаширы, позволяющий с высокими выходами получать арилэтильные комплексы железа [11]. Однако протокол Ошимы оказался неприемлем в некоторых случаях, например, реакция *орто*-пиридилэтинила с $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ привела не к ожидаемому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$, а к необычному биядерному FePd

комплексу с мостиковым 2-пиридилвинилиденовым лигандом $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Fe}\{\mu_2\text{-}\eta^1(\text{C}_\alpha)\text{:}\eta^1(\text{C}_\alpha)\text{-}\kappa^1(\text{N})\text{-C}_\alpha\text{=C}_\beta(\text{H})(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}\text{(}\mu\text{-CO)PdI}]$ [12]. В связи с этим нами был разработан эффективный подход к синтезу пиридилэтильных $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-(n-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ($n = \textit{ortho-}, \textit{meta-}, \textit{para-}$) и 4-(2,1,3-бензотиадиазолил)-этильного $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$ комплексов [13]. Чтобы оценить возможности использования разработанного нами подхода для синтеза других σ -алкинилов переходных металлов, в этой работе изучены закономерности протекания реакций сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и $\text{H-C}\equiv\text{C-COOMe}$ в условиях Pd/Cu и Pd катализа, которые привели к образованию известного этинилметоксикарбонильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (**1**).

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплекса проводили в атмосфере аргона. Растворители (этилацетат, петролейный эфир, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки над соответствующими осушителями и хранили в атмосфере аргона. Тетрагидрофуран (ТГФ) для проведения реакций осушали над дифенилкетиллом натрия и перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед применением. Мониторинг реакций проводили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках со слоем силикагеля (Alu foils, Sigma-Aldrich) и ИК-спектроскопии. Для хроматографического разделения реакционных смесей применяли нейтральный силикагель (Silica 60, 0,2-0,5 mm) фирмы Macherey-Nagel. В экспериментах использовали 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ, Aldrich), диизопропиламин, метилпропионат (Acros Organics) и йодид меди (ООО «Вектон-М»). Бис(ацетонитрил)дихлор палладий (II) $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$, циклопентадиенилдикарбонилиодид железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ были синтезированы по ранее опубликованным методикам [14, 15].

Физико-химические характеристики получены с помощью оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Спектры ИК записаны на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Japan). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были получены с использованием Фурье-спектрометра ЯМР AVANCEIII 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий приведены в герцах (Гц).

В экспериментальной части описана только методика, позволяющая получить $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ с максимальным выходом. Синтез и выделение комплекса **1** по остальным методикам проводили аналогичным образом.

К раствору циклопентадиенилдикарбонилиодида железа (315 мг, 1,036 ммоль) и метилпропионата (0,155 мл, 158 мг, 1,534 ммоль) в 10 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании добавляли 0,23 мл (234 мг, 1,539 ммоль) ДБУ, затем навески катализаторов $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$ (3 мг, 0,012 ммоль, 1 моль %) и CuI (10 мг, 0,052 ммоль, 5 моль %). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 60 °С, затем упаривали в вакууме, перерастворяли в дихлорметане и профильтровывали через силикагель (~ 0,5 см), используя этилацетат как элюент. Фильтрат сконцентрировали и нанесли на хроматографическую колонку с нейтральным SiO_2 (9×2 см). Смесью петролейный эфир-дихлорметан (9:1) и (4:1) элюирова-

ли первую фракцию, содержащую (9 мг, 0,003 ммоль) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$. Вторую красную фракцию, содержащую (6 мг, 0,017 ммоль, 3 %) $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$, элюировали смесью петролейный эфир-дихлорметан (7:3). Третью, желто-коричневую фракцию элюировали смесью петролейный эфир-этилацетат (3:7), из которой после удаления растворителя было получено 248 мг (0,954 ммоль, 92 %) желто-коричневого порошка комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (1).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 3,68 (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 5,09 (с, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 51,9 (с, $-\text{CH}_3$); 85,6 (с, C_5H_5); 107,9 (с, $\equiv\text{C}^-$); 108,2 (с, $-\text{C}^{\equiv}$); 152,5 (с, $-\text{C}=\text{O}$); 210,8 (с, 2Fe-CO). IR (CH_2Cl_2 ν/cm^{-1}): 2113с ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 2047ос, 2005ос (ν_{CO}), 1684с ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). Элементный анализ. Найдено: C, 50,67 %; H, 3,09 %. Рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FeO}_4$ (260): C, 50,81 %; H, 3,10 %.

Результаты и обсуждение

В нашей предыдущей работе [13] на примере изучения закономерностей протекания Pd/Cu- и Pd-катализируемых реакций сочетания циклопентадиенилдикарбонилиодида железа с терминальными пиридилацетиленами было показано, что эти реакции являются гетероаналогами классических реакций сочетания углерод-углерод [16] и, вероятнее всего, протекают как последовательность стадий окислительного присоединения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ к каталитически активному комплексу палладия по связи Fe-I, переноса алкинильного фрагмента к атому палладия (трансметаллирование) и завершающего Fe-C восстановительного элиминирования (рис. 1).

Было установлено, что для получения пиридилэтинильных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-}$ ($n\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$) ($n = \text{орто}$ (2), мета (3), пара (4)) с максимальными выходами могут быть использованы два варианта условий проведения этих реакций сочетания: 1) при комнатной темпе-

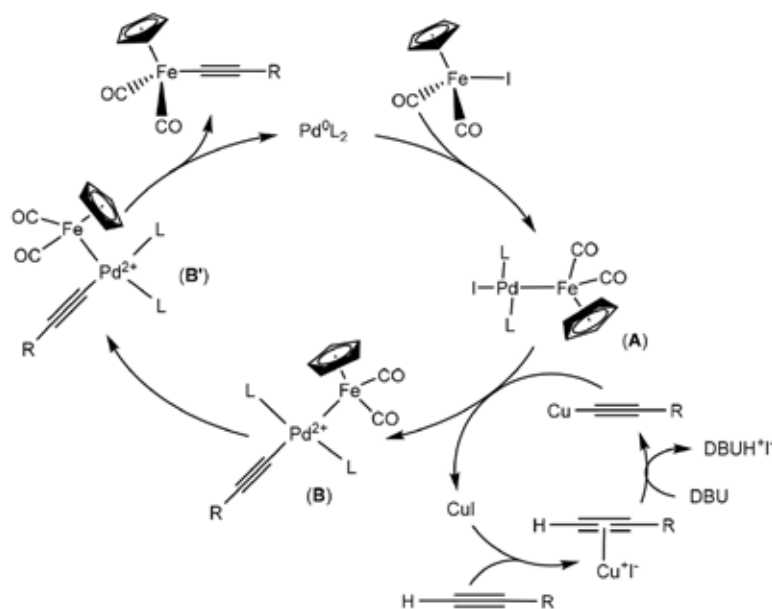


Рис. 1. Предполагаемый механизм Pd/Cu-катализируемой реакции сочетания циклопентадиенилдикарбонилиодида железа с терминальными алкинами

Fig. 1. Proposed mechanism of Pd/Cu-catalyzed coupling reactions of cyclopentadienyliron dicarbonyl iodide and terminal alkynes

ратуре в присутствии 2 моль % $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$, 20 моль % CuI в течение 20 мин (*условия 1*); 2) с использованием уменьшенных навесок катализаторов (1 моль % $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$ и 5 моль % CuI) и повышенной температуры реакционной смеси до 60 °С в течение 30 мин (*условия 2*). В качестве растворителя во всех реакциях использовался тетрагидрофуран, а в качестве основания – 1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ). При этом основным фактором, обеспечивающим протекание реакций сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ с *орто*-, *мета*- и *пара*-пиридилацетиленами, оказалось применение ДБУ, так как использование в этих реакциях более слабых оснований, таких как триэтиламин или триизопропиламин, не приводило к образованию целевых пиридилэтильных комплексов железа **2-4**.

Для изучения возможности синтеза $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (**1**) по реакции катализируемого сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и $\text{H-C}\equiv\text{C-COOMe}$ были использованы: 1) предложенные нами ранее условия Pd/Cu катализа; 2) протокол Ошимы (с использованием в качестве палладиевого катализатора $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$ вместо $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [11]); 3) Pd-катализируемая реакция без использования сокатализатора CuI . Условия реакций и полученные результаты по синтезу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (**1**) приведены в табл. 1.

Как видно из полученных результатов, использование предложенных нами условий для проведения Pd/Cu-катализируемой реакции сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и $\text{H-C}\equiv\text{C-COOMe}$ позволило получить комплекс **1** с количественными выходами, однако при использовании *условий 1* выход целевого продукта составил 84 %, а при использовании *условий 2* – 92 %; конверсия исходного циклопентадиенилдикарбонилиодида железа также отличалась примерно на 10 % в обеих реакциях. В случае синтеза пиридилэтильных комплексов **2-4** оба варианта проведения реакций давали примерно одинаковые результаты. Также в отличие от ранее изученных реакций пиридилэтилирования $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ оказалось, что сочетание $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и $\text{H-C}\equiv\text{C-COOMe}$ протекает и при применении условий Ошимы, хотя выход комплекса **1** в этом случае составил только 51 %. В случае отсутствия йодида меди выход целевого комплекса **1** уменьшается до 53 % (табл. 1, реакция 4), подобное уменьшение степени конверсии и

Таблица 1. Условия и результаты реакций синтеза $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (**1**)^a

Table 1. Conditions and yield of the $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-COOMe}$ (**1**) synthesis^a

#	$\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$, моль %	CuI , моль %	Основание	Условия	Конверсия ^b , %	Выходы, %	
						1	$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$
1	2 моль %	20	DBU (1,5 экв)	ТГФ, 24 °С, 20 мин	86	84	-
2	1 моль %	5	DBU (1,5 экв)	ТГФ, 60 °С, 30 мин	97	92	3
3	2,5 моль %	5	$i\text{Pr}_2\text{NH}$ (4 мл);	ТГФ (8 мл), 24 °С, 30 мин	60	51	-
4	10 моль %	-	DBU (1,5 экв)	ТГФ, 24 °С, 30 мин	57	53	-

^a – Все реакции были проведены с использованием 1 эквивалента $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и 1,5 эквивалентов $\text{H-C}\equiv\text{C-COOMe}$.

^b – Конверсия рассчитана на основе количества исходного $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$, выделенного после хроматографии реакционной смеси.

выходов пиридилэтильных комплексов железа **2-4** в Pd-катализируемых условиях наблюдалось нами ранее. Стоит отметить, что ранее при проведении Pd-катализируемых реакций сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и *орто*-пиридилэтинила, а также в условиях Ошимы (без образования $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (**2**)) происходило протекание побочных реакций, приводящих к выделению FePd комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Fe}\{\mu_2-\eta^1(\text{C}_a):\eta^1(\text{C}_a)-\kappa^1(\text{N})-\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta(\text{H})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}\{\mu-\text{CO}\}\text{PdI}]$. В случае сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и метилпропиолата в таких же условиях (табл. 1, реакции 3 и 4) протекания побочных реакций не наблюдалось, хотя предполагалось, что наличие метоксикарбонильной группы в исходном алкине, способной координировать атом металла по атому кислорода карбонильной группы, будет способствовать образованию аналогичного биядерного μ -винилиденового FePd комплекса.

Стоит обратить внимание, что примеры синтеза этинилметоксикарбонильного комплекса железа **1** приводили и в других работах, однако его выходы нигде не превышали 50 %. Например, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ (**1**) был получен по реакции $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ и $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ в присутствии избытка гидрокарбоната натрия с выходом 27 % [17], по CuI-катализируемой реакции сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ (0,6 моль % CuI, NEt_3 , 12 ч) с выходом 45 %, а также с выходом 5 % по реакции $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeBr}$ и $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ [18].

Таким образом, показана возможность успешного использования предложенных нами ранее условий проведения Pd/Cu-катализируемого сочетания терминальных алкинов и циклопентадиенилдикарбонилиодида железа для получения этинилметоксикарбонильного комплекса железа **1**. Предложенный нами метод позволяет получать комплекс **1** с количественными выходами (84-92 %), которые, согласно литературным данным, ранее не были достигнуты. Установлено, что реакция Pd/Cu-катализируемого сочетания $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и метилпропиолата менее чувствительна к выбору основания и позволяет получать $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ (**1**) как с использованием 1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундец-7-ена, так и с диизопропиламином (но с меньшим выходом).

Благодарности / Acknowledgements

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00150). Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This research was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 18-73-00150). Physical-chemical characteristics were obtained in the Krasnoyarsk Regional Centre of Research Equipment, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Список литературы / References

1. Low P.J. Twists and turns: Studies of the complexes and properties of bimetallic complexes featuring phenylene ethynylene and related bridging ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257(9–10), P. 1507–1532.
2. Grelaud G. et al. Group 8 metal alkynyl complexes for nonlinear optics. *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 751, P. 181–200.
3. Powell C.E., Humphrey M.G. Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248 (7–8), P. 725–756.

4. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d 8 and d 10 Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115(15), P. 7589–7728.
5. Valyaev D.A., Semeikin O.V. Ustynyuk N.A. Redox induced reactions of transition metal vinylidene and related complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248, P. 1679–1692.
6. Kaim V., Kaur-Ghumaan S. Manganese Complexes: Hydrogen Generation and Oxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019(48), P. 5041–5051.
7. Long N.J., Williams C.K. Metal alkynyl σ complexes: Synthesis and materials. *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2003. Vol. 42(23), P. 2586–2617.
8. Bruce M.I., Ke M., Low P.J. Syntheses of metal diyne complexes: novel routes to all-carbon ligands. *Chem. Commun.* 1996. Vol. 3(21), P. 2405–2406.
9. Hashmi A.S.K., Molinari L. Effective Transmetalation from Gold to Iron or Ruthenium. *Organometallics.* 2011. Vol. 30(13), P. 3457–3460.
10. Lo Sterzo C. The Wonder of Palladium Catalysis: From Carbon-Carbon to Metal-Carbon Bond Formation. An Opportunity of Getting Astonishment from Reality. *Synlett.* 1999. Vol. 1999(11), P. 1704–1722.
11. Nakaya R. et al. Synthesis of (1-alkynyl)dicarbonylcyclopentadienyliron complexes by palladium-catalyzed Sonogashira-type carbon-iron bond formation. *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50(37), P. 5274–5276.
12. Verpekin V.V. et al. Crystal structure of μ -carbonyl-1:2 κ^2 C:C-carbonyl-1 κ C-(1 η^5 -cyclopentadienyl)iodido-2 κ I-[μ -2-(pyridin-2-yl)ethene-1,1-diyl-1 κ C¹:2 κ^2 N,C1]ironpalladium(Fe-Pd) benzene monosolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2017. Vol. 73, P. 68–71.
13. Verpekin V.V. et al. Catalyzed M–C coupling reactions in the synthesis of σ -(pyridylethynyl) dicarbonylcyclopentadienyliron complexes. *RSC Adv.* 2020. Vol. 10(29), P. 17014–17025.
14. Anderson G.K. et al. *Bis(Benzonitrile)Dichloro Complexes of Palladium and Platinum.* Inorganic synthesis, Vol. 28 / ed. Angelici R.J. 1990. P. 60–63.
15. King R.B. et al. *Cyclopentadienyl Metal Carbonyls and Some Derivatives.* Inorganic Syntheses, Vol. 7 / ed. Jacob Kleinberg. John Wiley & Sons, Ltd, 1963. P. 99–115.
16. Karak M., Barbosa L.C.A., Hargaden G.C. Recent mechanistic developments and next generation catalysts for the Sonogashira coupling reaction. *RSC Adv.* 2014. Vol. 4(96), P. 53442–53466.
17. Shaw M.J. et al. Synthesis and Electrochemistry of Iron-Pyrylium Complexes. *Organometallics* 2004. Vol. 23(11), P. 2778–2783.
18. Pilar Gamasa M. et al. Synthesis and characterization of novel σ -alkynyl cyclopentadienyl iron(II) complexes [Fe(C \equiv CR)L₂(η -C₅H₅)] [L = CO; L₂ = bis(diphenylphosphino)methane (dppm)]. Crystal structure of [Fe(C \equiv CC₆H₅)(dppm)(η -C₅H₅)]. *J. Organomet. Chem.* 1991. Vol. 405(3). P. 333–345.