

فصل اول

کلیات شیمی آلی

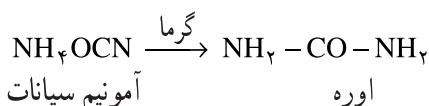
هدف‌های رفتاری فصل (۱)؛ دانش‌آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

- ۱- تحولات تاریخی منجر شده به پیدایش علم شیمی آلی را به اختصار بیان کند.
- ۲- نقش شیمی آلی را در تأمین برخی نیازهای روزمره زندگی، صنعت، کشاورزی و بهداشت مثال بزنند.
- ۳- برخی مراحل روش علمی را که دانشمندان از ابتدای برخورد با یک ماده مجهول تا رسیدن به فرمول ساختاری و ارائه طرح تولید آن در کارخانه، طی می‌کنند، بیان کند.
- ۴- با در اختیار داشتن یک ماده مجهول، راه و روش‌هایی برای تشخیص معدنی یا آلی بودن آن، پیشنهاد کند.
- ۵- فراوانی مواد آلی را نسبت به مواد معدنی توجیه کند.

۱-۱- پیشگفتار

گوناگونی ظاهری موجودات زنده و مواد روی کره زمین، بسیار چشمگیر است. با یک نگاه ساده چنین به نظر می‌رسد که شباهت‌های یک پروانه و یک فیل خیلی ناچیز است، اماً با یک مطالعه‌ی علمی، روشن می‌شود که اصول شیمیابی حاکم بر زندگی یک پروانه و یک فیل حتی یک درخت و یک انسان کم و بیش مشابه است. شیمی، نوعی توصیف برای جهان موجودات و اشیاء قابل مشاهده در قالب اتم‌ها و مولکول‌هاست. از نظر یک شیمی‌دان، گوناگونی شکفتانگیز و فراوانی مواد و موجودات، علیرغم اشتراک آن‌ها در عوامل وحدت بخش شیمیابی، نیز خود انگیزه‌ی مهمی برای کنجکاوی و چراجویی است.

تا ابتدای قرن نوزدهم، قلمرو دانش شیمی به دو بخش شیمی آلی^۱ – به عنوان شیمی موادی که از بدن موجودات زنده گرفته می‌شود – و شیمی معدنی^۲ – به عنوان موادی که از معادن گرفته می‌شود – تقسیم شده بود. از گذشته‌های خیلی دور این پندار حاکم بود که پیدایش مواد آلی، تنها به کمک نوعی نیروی حیاتی امکان‌پذیر است. به همین دلیل، چنین وانمود شد که ماهیت مواد آلی کلاً با مواد معدنی متفاوت است. و هلر^۳، دانشمند آلمانی، در سال ۱۸۲۸ برای نخستین بار، در ساختن یک ماده آلی از یک ماده معدنی توفیق یافت. او اوره را که در اداره موجودات زنده وجود دارد، از گرم کردن آمونیم سیانات که یک نمک معدنی است، تهیه کرد.



انجام این آزمایش و چند آزمایش مشابه بعدی، در مورد تهیه مواد آلی از مواد معدنی، نظریه‌ی نیروی حیاتی را به کلی از اعتبار

۱- شیمی اورگانیک (ORGANIC CHEMISTRY). واژه‌ی ORGAN به معنی اندام موجود زنده است. ORGANISM یعنی موجود زنده.

۲- INORGANIC CHEMISTRY شیمی معدنی که معنی تحت‌اللفظی آن شیمی غیرآلی است.

۳- FRIEDRICH WÖHLER استاد دانشگاه گوتینگن آلمان.

انداخت. با شکستن این سدّ ذهنی استباه‌آمیز، دانشمندان با تلاش و بی‌گیری و در چارچوب اصول و نظریات معمول شیمی، به دنبال ساختن انواع مواد آلی شتافتند و زمینه را برای آشنایی نظری و تاحدودی عملی با میلیون‌ها ماده آلی جدید، که حتی بسیاری از آن‌ها در سلول زنده یافت نمی‌شد^۱، فراهم آوردند و بدین‌سان دانش شیمی آلی رشد و گسترش یافت و بر اصول و روش‌های علمی استوار گردید. این اصول و روش‌ها بیشتر مبنی بر شناخت ساختار مولکول‌های مواد آلی و کیفیت واکنش میان آن‌ها مرکز شد. بنابراین، شما نیز که در آموخته‌های قبلی خودتان با مفاهیم اولیه شیمی عمومی، مانند ساختار الکترونی اتم، پیوند، رابطه‌ی انرژی با ماده، سرعت واکنش و تعادل‌های شیمیایی آشنا شده‌اید، هم‌اکنون می‌توانید به آموختن اصول اولیه این علم پردازید.

۲-۱- نگاهی امروزی به شیمی آلی

شیمی آلی، شیمی ترکیب‌های کربن است. اتم کربن، در میان یک‌صد و اندی عنصر جدول تناوبی ویژگی‌های بی‌نظیری از نظر گوناگونی و پیچیدگی ترکیب‌های خود دارد. توانایی کربن در تشکیل پیوندهای ساده $C-C$ -، پیوندهای دوگانه $C=C$ و پیوندهای سه‌گانه $C \equiv C$ -، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ترکیب‌های کربن است که به پیدایش میلیون‌ها ماده آلی می‌انجامد. با گسترش داشت شیمی آلی، دانشمندانی که علاقه‌مند به مطالعه‌ی قلمروهای پیچیده‌تر شیمی حیات و شگفتی‌های عالم خلقت بودند، به ایجاد قلمرو خاصی از شیمی آلی به نام بیوشیمی (زیست شیمی) را پرداختند. آنان نیز ساختار مولکول‌ها و واکنش‌های بسیار پیچیده و اعجاب‌برانگیز انجام یافته در سلول‌های موجود زنده را مورد توجه قرار دادند و از داشت شیمی عمومی، در مطالعه‌ی بیوشیمی استفاده کردند. ساختار پیچیده‌ی مواد مهمی هم چون پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، چربی‌ها و غیره را مورد مطالعه قرار دادند و همواره در تلاش بوده و هستند که به راز برخی واکنش‌های بسیار پیچیده‌ی بدن انسان و سایر موجودات زنده بی‌پرنده. بی‌بردن به این گونه رازها، خود انگیزه و وسیله‌ای برای گسترش دانش‌های دیگر هم‌چون فیزیولوژی، بهداشت، داروسازی و تکنولوژی‌های مربوط به آن‌هاست.

۳-۱- اهمیت شیمی آلی و فرآورده‌های صنایع شیمی آلی

شیمی آلی برای همه‌ی قلمروهای زندگی ما اهمیت حیاتی دارد. تقریباً ۹۵٪ انرژی مورد استفاده ما از سوختن ترکیب‌های کربن به دست می‌آید. لباس‌هایی که می‌بoshیم، چه آن‌هایی که از الیاف طبیعی هم‌چون پنبه، پشم و ابریشم بافته شده‌اند، و چه آن‌هایی که به شیوه‌ی مصنوعی (سنتر^۲) از الیاف روئایی ترکیب‌های نفتی و غیره به دست بشر ساخته می‌شوند، همگی منشأ‌آلی دارند. انواع مواد غذایی و دارویی شگفت‌آوری که مصرف می‌کنیم، رنگ‌ها، پاک‌کننده‌ها و بسیاری مواد بهداشتی معجزه‌گر، اسباب بازی‌ها و ظروف آشپزخانه پلاستیکی، نوشابه‌ها، مواد دفع آفات، همه و همه از مواد آلی ساخته می‌شوند. تقریباً همه‌ی فعالیت‌های حیاتی در زندگی انسان و سایر مخلوقات، بر واکنش‌های ترکیب‌های آلی استوار است. هرگاه از این ترکیب‌ها و واکنش‌های آن‌ها برخوردار نبودیم، کره‌ی زمین نیز هم‌چون کره ماد، سرزمنی فاقد حیات بود.

۱- تقریباً می‌توان گفت که همه مواد آلی امروزی، یا از موجودات زنده فعلی و یا از بقایای موجودات زنده دوران گذشته‌ی کره زمین به دست می‌آیند. مهم‌ترین منع مواد و فرآورده‌های آلی ساخته دست بشر از ترکیب‌های نفتی است. نفت و گاز طبیعی در اصل طی میلیون‌ها سال پیش، از موجودات زنده در اعماق زمین به دست آمده است.

۲- سنتر (SYNTHESIS) ترکیب چند عنصر با چند ترکیب با یکدیگر برای تولید یک ماده است. واژه‌ی سنتر در شیمی آلی از ابتدا برای فرآیند تولید یک ماده از عنصرهای اولیه یا از سایر ترکیب‌هایی که می‌توان آن‌ها را به شیوه‌ی سنتر از عنصرهای اولیه آن‌ها پدید آورد، به کار رفت. هیچ ماده‌ای که محصول یک موجود زنده است، در این راه به کار نمی‌رود.

۴- مقایسه خواص عمومی ترکیب‌های آلی و معدنی

مرزبندی دقیق و علمی، میان مواد آلی و معدنی نه ممکن است و نه سودمند. انجام این کار با این واقعیت تضاد دارد که «تفاوت اساسی میان بسیاری از پیوندهای مواد آلی و غیرآلی وجود ندارد». از سوی دیگر، «اصول حاکم بر واکنش‌های آلی و معدنی، کم و بیش یکی هستند». با وجود این، انجام این مقایسه میان دو قلمرو از مواد آلی و یا بهتر بگوییم ترکیب‌های کربن و مواد معدنی، از این نظر برای ما پسندیده است، که روش‌های نسبتاً ساده‌ای برای طبقه‌بندی و بررسی انبوه مواد آلی فراهم می‌آورد. نکته مهمی که در این جا مذکور می‌شویم این است که در اغلب مقایسه‌ها، محدودیت‌ها و استثناهایی مشاهده می‌شود که در هر مورد دلیل خاص خود را دارد (اصل محدودیت در قلمرو فرضیه‌های علمی). جدول ۱-۱، چنین مقایسه‌ای را ارائه می‌دهد.

جدول ۱-۱- مقایسه خواص عمومی ترکیب‌های آلی و معدنی

| خواص عمومی ترکیب‌های آلی | خواص عمومی ترکیب‌های معدنی |
|---|--|
| ۱- گوناگونی عنصرها در مواد آلی محدود است. غیر از عنصر اصلی که کربن است، اغلب شامل عنصرهای H، O، N هستند. گاهی نیز عنصرهای هالوژن، گوگرد و فسفر در آن‌ها وجود دارد. | ۱- گوناگونی عنصرها در ترکیب‌های معدنی بسیار زیاد است. در ترکیب‌های دو عنصری، یک فلز یا هیدروژن با یک نافلز ترکیب شده است (مانند NaCl و HCl) و در ترکیب‌های سه عنصری، اغلب اکسیژن نیز همراه با فلز و نافلز است (مانند اسیدها، بازها و نمک‌های سه تایی از قبیل NaNO ₃ و NaOH ، HNO ₃) |
| ۲- تعداد ترکیب‌های آلی به چندین میلیون می‌رسد. علت این امر، امکان پیوند یافتن اتم‌های کربن با یکدیگر، هم‌چنین تشکیل «ایزومرها» است که در مبحث بعدی، تشریح خواهد شد. | ۲- تعداد ترکیب‌های معدنی شناخته شده تاکنون در حدود ۲۰۰۰۰۰ است. |
| ۳- ترکیب‌های آلی به صورت مولکول‌های وجود دارند که پیوند میان اتم‌های آن‌ها کووالانسی، و نیروهای جاذبه میان این مولکول‌ها از استحکام کمتری برخوردار است. درنتیجه: | ۳- اغلب ترکیب‌های معدنی، دارای پیوندهای الکترووالانسی و به اصطلاح یونی هستند. این ساختار یونی سبب می‌شود که : |
| الف- مواد آلی نسبت به مواد معدنی یونی، اغلب زود ذوب هستند. | الف- اغلب آن‌ها جامد و دیرذوب باشند. |
| ب- بخش اعظم ترکیب‌های آلی در آب حل نمی‌شوند. | ب- اغلب آن‌ها در آب که یک حلال قطبی است، حل شوند. |
| ج- محلول اغلب آن‌هایی که در آب انحلال پذیر هستند، رسانای خوبی برای جریان برق نیست. | ج- محلول آن‌ها رسانای جریان برق باشد. |
| ۴- در اثر گرما، کم مقاومت و ناپایدارند و تجزیه و سیاه می‌شوند. | ۴- معمولاً در اثر گرما پایدارند. |
| در آتش می‌سوزند و گاز کربن دی اکسید تولید می‌کنند. | ۵- سرعت واکنش ترکیب‌های معدنی با یکدیگر نسبتاً زیاد است. |
| ۵- واکنش بین دو ترکیب آلی اغلب بسیار آهسته است، و در بسیاری از موارد به گرما دادن و استفاده از کاتالیزگر نیاز داریم. با تولید انواع کاتالیزگرهای معروف به آتزیم‌ها در سلول‌های زنده، واکنش میان مواد آلی در بدن موجود زنده نسبتاً سریع انجام می‌گیرد. | مثلاً اگر کمی هیدروکلریک اسید را بر سدیم هیدروکسید، بیفزاییم، ظرف واکنش فوراً گرم می‌شود و چنان‌چه از شناساگر رنگی استفاده شود، تغییر رنگ شناساگر به سرعت انجام می‌گیرد. |

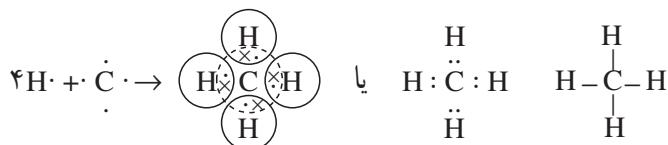
۱- همه پیوندهای شیمیایی میان اتم‌ها، چه در مواد معدنی، حاصل نیروهای جاذبه الکتروستاتیک میان اتم‌هاست.

۱-۵- دو علت مهم برای فراوانی ترکیب‌های آلی

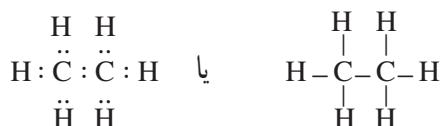
چرا عنصر کربن هم چون سایر عنصرهای جدول تناوبی نیست؟ چرا این عنصر قادر به ایجاد انبوه مواد آلی با آن همه نفاوت در خواص است؟ پاسخ به این پرسش‌ها را می‌توان با مطالعه‌ی ساختار اتمی کربن که دارای ۴ الکترون ظرفیت است، هم‌چنین کوچک بودن شعاع آن، و داشتن الکترونگاتیوی در حد میانه، توجیه کرد. این ویژگی‌ها موجب پیدایش دو خاصیت عمومی زیر است:

۱-۵-۱- امکان تشکیل پیوندهای محکم کربن-کربن:

هر یک از الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت کربن می‌توانند با عنصرهای دیگری که قادرند از راه به اشتراک گذاشتن الکترون و تشکیل پیوند کووالانسی، لایه‌ی الکترونی خود را کامل کنند، به اشتراک درآیند. هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن از جمله عنصرهایی هستند که قادرند در این راه، با کربن ایجاد پیوند کنند. یک اتم کربن می‌تواند به تنهایی حداقل چهار زوج الکترون در اشتراک داشته باشد. این اتم در ترکیب با ۴ اتم هیدروژن که هر یک از آن‌ها یک الکترون دارد، می‌تواند ساده‌ترین و کوچک‌ترین مولکول آلی را به صورت متان (CH_4) پدید آورد.



لیکن بازترین ویژگی‌ای که اتم کربن را از اتم سایر عنصرها متمایز می‌سازد (با استثنای سیلیسیم)، قابلیت به اشتراک گذاردن الکترون با سایر اتم‌های کربن و ایجاد پیوندهای کووالانسی محکم کربن-کربن است. برای مثال، به ساختار دومین مولکول آلی از نظر سادگی، معروف به اتان (C_2H_6) توجه کنید:



پدیده‌ی تشکیل پیوند ساده و محکم $\text{C}-\text{C}$ ، ممکن است ادامه یابد و مولکول‌هایی با زنجیرهای بلند پدید آورد که نمونه آن‌ها را در خانواده‌ی بزرگی از ترکیب‌های آلی به نام آلکان‌ها مطالعه خواهید کرد (آلکان‌ها، بخش اعظم سوخت‌های گازی، مایع و جامد نفتی را تشکیل می‌دهند). در عین حال، دو اتم کربن می‌توانند دو جفت الکترون به اشتراک بگذارند و پیوند کووالانسی دوگانه $\text{C}=\text{C}$ پدید آورند.



نمونه این پیوندها را در خانواده‌ی دیگری از ترکیب‌های آلی خواهید دید. وبالاخره دو اتم کربن، می‌توانند سه جفت الکترون به اشتراک بگذارند و پیوند کووالانسی $\text{C}\equiv\text{C}$ پدید آورند.



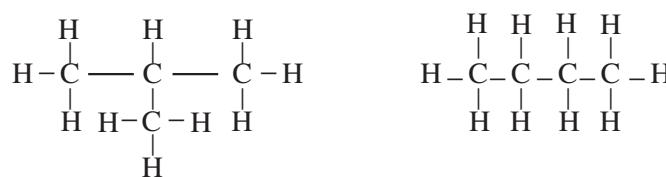
نمونه این گونه پیوندها را نیز در خانواده‌ی دیگری از ترکیب‌های آلی مطالعه خواهید کرد.

۱-۵-۲ - امکان پیدایش ایزومرها: یک فرمول در شیمی معدنی، معمولاً نشان دهنده‌ی یک ماده با ویژگی‌های خاص آن است. مثلاً فرمول H_2SO_4 فقط نماینده‌ی یک ماده به نام سولفوریک اسید است. در صورتی که یک فرمول مولکولی در شیمی آلی، معمولاً نشان دهنده‌ی یک یا چندین ترکیب با خواص مختلف است. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که دو نوع ماده با فرمول مولکولی C_4H_10 وجود دارد که از نظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. جدول زیر، برخی ویژگی‌های فیزیکی این دو ماده را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲ - برخی خواص فیزیکی دو ایزومر C_4H_{10}

| ماده‌ی شماره‌ی ۲ (فرمول مولکولی C_4H_{10}) | ماده‌ی شماره‌ی ۱ (فرمول مولکولی C_4H_{10}) | |
|--|--|---|
| -159°C | -128°C | دمای ذوب |
| -12°C | -0/5°C | دمای جوش |
| °/557 | °/599 | چگالی مایع (در °C (-20°C)) (گرم بر سانتی‌متر مکعب) |
| 1320 mL | 1813 mL | میزان حل شدن در 1000 CC |
| | | الکل معمولی |

چگونه می‌توان این واقعیت‌ها را توجیه کرد؟ با توجه به دانسته‌های قبلی، در مورد تأثیر ساختار یک ماده بر خواص آن، آیا می‌توان چنین فرض کرد که این دو ماده نیز ساختار متفاوت دارند؟ هرگاه در صدد باشیم که آرایش‌های ممکن را برای مولکول C_4H_{10} به صورت گسترده روی کاغذ بیاوریم، مشاهده خواهیم کرد که ضمن رعایت ۴ ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن، دو امکان وجود دارد:



طرح ساختاری الف

توجه شود که با کاستن یک اتم کربن از زنجبیر بدون شاخه طرح الف، و تشکیل شاخه‌ی جانبی، طرح ب فراهم می‌گردد. تحقیق تجربی، صحت وجود این دو طرح ساختاری را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که طرح ساختاری الف با فرمول ساختاری ماده شماره‌ی ۱ و طرح ساختاری ب با فرمول ساختاری ماده‌ی شماره‌ی ۱-۲ جدول، مطابقت دارد. موادی که دارای فرمول مولکولی یکسان هستند، ولی دارای فرمول‌های ساختاری و خواص متفاوت می‌باشند، ایزومر نامیده می‌شوند. بدیهی است که هر زمان به ماده‌ای به فرمول C_4H_{10} اشاره شود، این سوال مطرح می‌شود که منظور کدام ایزومر است؟

۱- داده‌های این گونه جدول‌ها برای مقایسه و نتیجه‌گیری است، نه برای به‌خاطر سپردن!

۲- ایزومر از دو کلمه‌ی یونانی isos به معنی یکسان، و MEROS به معنی اجزا گرفته شده است.

ایزومری که دارای زنجیر مستقیم است، یا ایزومر شاخه دار آن؛ داشتمندان در نامگذاری های اولیه خود، ایزومر C_4H_10 را که زنجیر مستقیم دارد، بوتان نرمال، و نوع شاخه دار را ایزو بوتان نام نهادند. در آینده خواهیم دید که در مولکول های آلی سنگین تر، که تعداد اتم های کربن بیشتر است، تعداد ایزومرها به شدت افزایش می یابد.

۶-۱- طبقه بندی مواد آلی

از آن جا که تعداد ترکیب های آلی از چند میلیون تجاوز می کند، راه و روش هایی برای طبقه بندی و آسان کردن مطالعه ای آن ها ابداع شده است. این ترکیب ها در گروه ها و خانواده هایی قرار می گیرند که دارای ساختار های نسبتاً مشابه و خواص کم و بیش یکسان هستند. برای آشنایی با یک گروه، کافی است که یک چند عضو از آن گروه را مورد مطالعه قرار دهیم. پیش از این نیز برای آشنایی با انبوه مواد معدنی و خواص آن ها از چنین شیوه ای مانند کاربرد اصول طبقه بندی عنصرها در جدول تناوبی استفاده کردید. آسان ترین شیوه را که ما برای طبقه بندی مواد آلی به کار خواهیم برد، تقسیم آن ها به دو گروه «هیدروکربن ها^۱» و به عبارتی ترکیب های هیدروژن و کربن، و «ترکیب های آلی مشتق از هیدروکربن ها» است که اغلب شامل اکسیژن، نیتروژن و هالوژن ها هستند.

۷-۱- طبقه بندی هیدروکربن ها

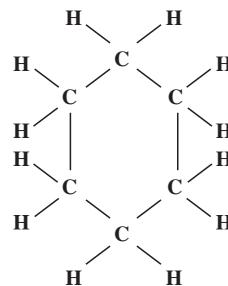
همان طور که از نام «هیدروکربن ها» برمی آید، این مواد فقط شامل کربن و هیدروژن هستند. می دانیم که طبقه بندی اشیا باید بر اساس ملاک هایی باشد. ملاک علمی طبقه بندی هیدروکربن ها، بر اساس نوع پیوندهای کربن - کربن و شکل ساختاری مولکول های آن هاست. در عین حال، و در آغاز طبقه بندی از یک شیوه تاریخی در تقسیم بندی همه ای مواد آلی به دو دسته ای بزرگ «هیدروکربن های آلیفاتیک^۲» و «هیدروکربن های آروماتیک^۳» تبعیت می کنیم. بنابراین، طبقه بندی کلی هیدروکربن ها را در این سطح تحصیلی، به صورت ساده زیر ارائه می دهیم :

^۱-HYDROCARBONS

^۲- ALIPHATIC HYDROCARBONS

^۳- AROMATIC HYDROCARBONS

نمودار شکل ۳-۱- طبقه‌بندی هیدروکربن‌ها

| نام خانواده | مثال | فرمول ساختاری |
|---|------------|---|
| آلکان‌ها | اتان | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ |
| آلکن‌ها | اتین | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \\ & \text{C} = \text{C} \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ |
| الکین‌ها | اتین | $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ |
| آلیفاتیک هیدروکربن‌های حلقوی (سیکلوآلکان‌ها) | سیکلوهگزان |  <p>سیکلوهگزان</p> |
| بنزن | | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} = \text{C} \\ \\ \text{H}-\text{C} = \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| آلکیل بنزن‌ها | متیل بنزن | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} = \text{C} \\ \\ \text{H}-\text{C} = \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |

پرسش و تمرین



- ۱- یک اختلاف نظر مهم میان دانشمندان فعلی و گذشته را در مورد مفهوم ماده‌ی آلی بیان کنید، و یک مثال بیاورید.
- ۲- چرا تعداد ترکیب‌های آلی به میلیون‌ها می‌رسد، در صورتی که تعداد عنصرهای تشکیل‌دهنده این مواد، سیار محدود است؟
- ۳- نام سه ماده‌ی آلی مهم موجود در محیط زندگی را که در طبیعت وجود دارند، و سه ماده دیگر را که به‌طور مصنوعی تهیّه می‌شوند، نام ببرید.
- ۴- چهار تفاوت مهم میان یک ترکیب معدنی و یک ترکیب آلی را بیان کنید.
- ۵- مثالی بیاورید که طی آن نشان دهید خواص یک ماده‌ی آلی به ساختار مولکولی آن وابسته است.
- ۶- دو هیدروکربن آلیاتیک و یک هیدروکربن آروماتیک را نام ببرید.