

Lanthanides-Benzoylformate 착물 형성에 관한 열역학적 연구

金永仁* · 朴善琴

부산대학교 사범대학 화학교육과

(1992. 11. 4 접수)

Thermodynamic Properties of Lanthanides Complexes with Benzoylformate Anion

Young-Inn Kim* and Sun-Geum Park

Department of Chemistry Education, Pusan National University,

Pusan 609-735, Korea

(Received November 4, 1992)

요 약. 수용액 내에서 란탄(III)-benzoylformate 착물 형성 반응의 열역학적 파라메타들(ΔG , ΔH 및 ΔS)을 pH 및 엔탈피 적정 방법을 사용하여 이온세기 0.1M NaClO₄, 25°C 조건하에서 구하였다. 란탄-benzoylformate 착물의 안정도 상수(1:1) 값으로부터 benzoylformate가 두자리 리간드로 작용함을 알 수 있었다. 열역학적 실험 결과는 카르복실기와 함께 케톤기 산소원자가 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하는 것으로 판단되었으며, 이는 benzoylformate 리간드 내에 존재하는 벤젠고리의 공액 효과에 의해 케톤기의 산소원자의 전하량이 증가된 결과로 해석되었다. 착물의 안정도는 엔트로피 효과 뿐 아니라, 금속-산소결합 형성에 따른 엔탈피 효과에도 기인하였다.

ABSTRACT. The thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) of lanthanides(III)-benzoylformate complexes in aqueous solution have been determined in the ionic medium of 0.1M NaClO₄ at 25°C, using pH and enthalpy titration method. The stability constants of the lanthanide(III)-benzoylformate complexes (1:1) agree well with the general relationships for the bidentate ligands (e.g., $\log\beta_1$ vs. pK_a). Thermodynamic evidences show that the oxygen atom in ketone group is coordinated along with the carboxylate group. It is ascribed to the increasing charge density on the oxygen atom in ketone group due to the conjugation effect in the benzoylformate ligand. Thermodynamic results also indicate that the complexes are stabilized by the enthalpy effect caused by the ionic interaction of metal-oxygen bond as well as the entropy effect.

서 론

이제까지 란탄족 양이온(III)과 유기 리간드간의 착물 형성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 란탄족 양이온(III)은 굳은 산(hard acid)에 속하여 착물 형성시 무른 염기(soft base)인 질소, 유황원자 보다는 굳은 염기(hard base)인 산소, 불소원자와 더 좋은 친화력을 갖는다. 따라서 란탄족 원소는 카르복실 산과 안정한 착물을 형성하며, 최근에는 란탄족 원소의 생화학적 흥미와 함께 방향족 카르

복실산에 관한 연구가 증가하고 있는 실정이다. 란탄족 양이온들은 아미노산, 핵산, 단백질 및 효소 등과 매우 강한 결합을 이루며, 많은 경우 이들 화합물의 결합 특성은 방향족 카르복실산과의 결합과 관련되는 것으로 알려져 있다.

란탄족 금속이온(III)과 착물을 형성하는 리간드 내에 케톤기가 존재할 때 케톤기의 산소 원자는 낮은 전자 밀도에 의해 대부분의 경우 란탄족 금속(III)과 결합력이 매우 낮은 것으로 알려져 왔다. 그러나 an-

tipyrine³ 리간드의 경우, 2차 배위권(second coordination sphere)을 통해 수화된 란탄족과 약한 결합을 이룬다고 보고되었다. 또한 hydroxy-keto^{4,5} 및 oxo-carbon acid^{6,7}에 있어서는 케톤기의 산소원자가 란탄족과 매우 강한 결합을 이루어 킬레이트를 형성하는 등 다양한 모습을 보여주기도 한다. 특히 4개의 nonaromatic π 전자를 갖는 kojate 및 maltolate⁸ 리간드의 경우 케톤기의 산소 원자는 상대적으로 높은 전자 밀도를 나타내어 란탄족과 매우 안정한 킬레이트를 형성한다고 보고하여, 산소 원자의 전자 밀도는 란탄족 금속(III)과의 결합여부에 중요한 인자로 인식되어진다.

Benzoylformate는 방향족 카르복실산에 속하면서, 케톤기를 포함하고 있으며, 이 때 리간드내에 존재하는 벤젠고리의 공액 효과는 케톤기의 산소 원자의 전자 밀도를 증가시킬 수 있으므로 란탄족과의 결합시 킬레이트 형성여부는 매우 흥미롭다.

따라서 본 연구에서는 benzoylformate를 리간드로 사용하여 란탄족 금속이온과의 착물 형성에 관한 열역학적 함수값을 구하여 결합 특성을 조사하였다. lanthanides-benzoylformate 착물 형성의 안정도 상수는 pH 적정 방법⁹에 의해 구하였으며, 착물 형성시 발생하는 열량은 용해 열량계(solution calorimeter)를 이용한 엔탈피 적정 방법¹⁰에 의해 직접 측정하였다.

실 험

시 약. Lanthanide perchlorate 용액은 진한 HClO_4 (Mercke 제품) 용액에 lanthanide oxide(Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Lu : Aldrich Chemical Co. 99.99% 및 La, Sm : Merck 제품)을 용해시켜 만들었다. Benzoylformic acid(Aldrich, 97%)는 표준 NaOH 용액으로 표정하여 사용하였으며, 모든 용액은 무수 NaClO_4 (Merck)를 사용하여 이온강도를 0.1 M로 조절하였다.

기 기. pH 측정에는 Fisher Model 520 digital pH/ion 계기를 단일 용해 열량계는 Tronac Model 450 calorimeter를 사용하였다. 온도 조절기는 Tronac PTC 25를 사용하여 25 ± 0.001 °C로 조절하였다. 기록기는 Huston instrument 제품인 Fisher recor-

dall series 5000를 사용하였고, 용해 열량계의 온도 보정은 digital voltmeter(± 0.005 mV)를 사용하였다.

실 험. Benzoylformic acid의 수소 해리 상수(K_a)는 표준 NaOH 용액을 사용하여 반중화(half neutralization) 방법에 의하여 구하였다. Benzoylformic acid 용액을 표준 NaOH 용액으로 적정할 때 종말점에 도달하는 NaOH 용액량의 1/2이 첨가되었을 때 용액의 pH가 pK_a 가 된다. pH는 pH 4와 pH 7인 완충용액으로 표정하였으며, 0.001 단위까지 읽을 수 있었다. 이 때 pH 계기의 신뢰도는 ± 0.004 이다. 실험은 25 ± 0.05 °C를 유지하는 반응 용기에서 적정하였다. 용해 열량계는 적정시 사용되는 모든 반응물의 온도를 실험 온도인 25°C와 일치시키기 위하여, 반응물을 열량계 물중탕에 약 2시간 넣어 기록기로 평형 상태를 확인한 후 반응을 시작했다.

Benzoylformate의 수소 첨가 엔탈피(enthalpy of protonation)는 benzoylformic acid 용액(9.470×10^{-3} M)에 표준 NaOH 용액을 적정하여 구하였으며, 란탄족과의 착물 생성 열량 측정을 위하여는 sodium benzoylformate의 수용액을 만들어, 표준 HCl 용액으로 pH를 조정하여 사용하였다.

란탄족 금속(III) 용액 50.00 ml를 취하여 반응셀에 넣고 리간드 용액은 뷰렛에 넣어 용해 열량계와 온도를 일치시킨 후, 3~4분간 반응시켜 반응열을 측정하였다. 이 때 1:1 착물만을 생성시키기 위하여 리간드 전체 농도는 금속 용액 전체 농도의 1/2 이하로 유지시켰다.

모든 실험은 25°C, 이온 강도(μ) 0.1 M NaClO_4 용액에서 실시하였으며, 실험 결과는 이미 보고된 여러가지 카르복실산의 열역학적 함수값들과 비교 검토하였다.

결과 및 고찰

Benzoylformic acid의 산도(acidity) 및 수소 첨가반응의 열역학적 파라메타는 각각 반중화 방법 및 엔탈피 적정 방법으로 구하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

Lanthanides-benzoylformate 착물 형성시 안정도 상수값은 pH 적정법을 사용하여 측정하였다. Lanthanides-benzoylformate 1:1 착물만이 형성될 때,

Table 1. Thermodynamic parameters of benzoylformic acid $\mu=0.1M$ NaClO₄, $T=25.0^\circ C$

pK_a	$-\Delta G_f$ (kJmol ⁻¹)	ΔH_f (kJmol ⁻¹)	ΔS_f (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
2.54	14.46	1.91	54.91

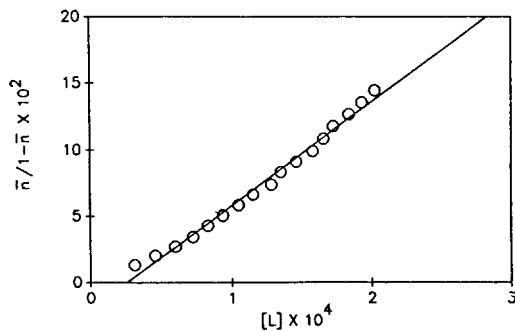


Fig. 1. Plot of $\bar{n}/1-\bar{n}$ vs. $[L]$ for Eu³⁺-benzoylformate.

란탄(III) 이온당 결합된 리간드의 평균수 \bar{n} 와 자유 리간드 농도 $[L]$ 과는 $\bar{n}/(1-\bar{n}) = \beta_1[L]$ (여기서 β_1 은 결합된 착물 형성시의 안정도 상수) 관계식이 성립되며⁹, Fig. 1은 Eu(III)의 경우 $\bar{n}/(1-\bar{n})$ 를 $[L]$ 에 도시한 것이다. $\bar{n}/(1-\bar{n})$ 는 $[L]$ 에 대해 매우 좋은 직선적 관계($r=0.9948$)를 보여주며, 안정도 상수값은 최소자승법을 사용하여 직선의 기울기로부터 계산하였다.

안정도 상수값은 La에서 Gd까지 서서히 증가하다가 Gd에서 Lu으로 서서히 감소하는 경향을 나타내어, Gd를 중심으로 경란탄족 원소와 중란탄족 원소 사이에 물리 화학적 성질이 변화되는 소위 "gadolinium break"¹¹ 현상을 관찰할 수 있었다.

Choppin 등은 수용액에서 란탄족 양이온들의 착물 형성시 유기 리간드들의 산소(pK_a)와 안정도 상수 ($\log\beta_1$)가 직선적 관계를 나타냄을 보고하였다¹². 열역학적 파라메타는 수화부분(hydration term)과 반응부분(reaction term)을 포함하나, 수용액 내에 경란탄족 원소나 중란탄족 원소들의 수화수의 차이는 수화 부분의 엔트로피 변화량과 엔탈피 변화량의 "보상효과(compensation effect)"에 의해 자유에너지 변화량에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다¹¹. 따라서 란탄족과 유기리간드와의 착

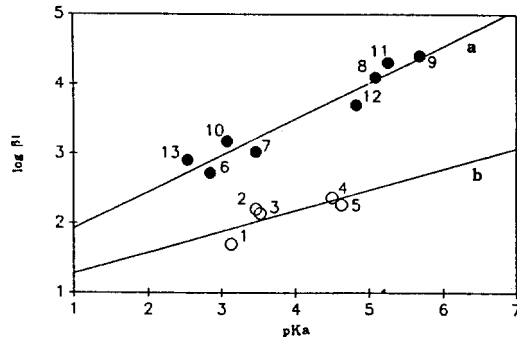


Fig. 2. Correlation of $\log\beta_1$ of the Eu³⁺ complexes and pK_a of the ligand. 1. furoic acid¹³, 2. thioglycolate¹⁴, 3. methoxyacetate¹⁴, 4. acetate¹⁴, 5. propionate¹⁴, 6. pyrazine carboxylate¹⁵, 7. picolinate N-oxide¹³, 8. picolinate¹², 9. 1,4-cyclohexanedicarboxylate¹⁶, 10. croconate⁷, 11. malonate¹⁴, 12. glutarate¹⁶, 13. benzoylformate.

물 형성은 반응 부분에 의한 단순한 이온 상호 작용 모델로써 많은 란탄족 착물들의 안정도 상수값은 리간드의 산도에 의존하게 한다.

Fig. 2는 Eu³⁺과 한자리 리간드(선분 b) 또는 두자리 리간드들(선분 a)의 $\log\beta_1$ 을 각 리간드들의 pK_a 에 따라 도시한 것이다.

정성적으로 비교할 때 $\log\beta_1$ 이 한자리 또는 두자리 리간드들의 pK_a 에 따라 각각 직선적으로 증가하는 경향을 보여준다. 본 실험에서 측정된 benzoylformate의 경우 두자리 리간드의 직선적 관계에 잘 일치하였다. 이 결과는 benzoylformate도 란탄족 금속과 킬레이트를 형성하며, 두자리 리간드로 작용하여 리간드의 낮은 염기성에도 불구하고 착물의 큰 안정도 상수값을 나타내는 것으로 판단된다.

착물 형성시의 엔탈피를 구하기 위해 Table 3은 Eu³⁺ 용액을 benzoylformate 용액으로 적정하면서 측정할 열량이며, 이 때 용해 열량계에서 얻은 총 열량은 착물 형성시에 발생하는 열량 외에, 적정으로 인한 용액의 희석 열량(heat of dilution) 및 적정 전, 후의 pH 변화에 따른 물 생성 열량(heat of water formation)과 benzoylformate의 수소 첨가 열량을 포함한다. 희석 열량은 바탕용액(blank solution)을 리간드 용액으로 적정하여 구하였으며, 이는 실험 결과 무시할 수 있었다.

또한 물 생성 열량은 $\Delta H_{water} = -55.81$ kJmol⁻¹로

Table 2. Enthalpy titration data for Eu^{3+} -benzoylformic acid $\mu=0.1M$ NaClO_4 , $T=25.0^\circ\text{C}$

Volume of titrant (ml)	Q_{Total} (mJ)	$Q_{\text{Corrected}}$ (mJ)	$[\text{L}]_7 \times 10^3$ (M)
1.0	280	558	5.1194
1.1	320	598	5.6203
1.2	341	619	6.1193
1.3	366	664	6.6163
1.4	372	650	7.1114
1.5	396	674	7.6064
1.6	420	698	8.0958

Initial volume = 50.0 ml, $M_7 = 1.9816 \times 10^{-2} M$, initial pH = 3.238, final pH = 2.481.

계산하였으며¹⁷, benzoylformate의 수소 첨가 열량은 실험에서 직접 구하여 사용하였다(Table 1 참조).

Table 2의 보정된 열량은 이러한 여분의 열량을 제외한 Eu^{3+} 와 benzoylformate와의 착물 형성에 따른 열량만을 나타낸 것으로 이로부터 착물 형성 반응의 엔탈피 변화량을 계산하였다.

란탄족 금속들과 benzoylformate와 1:1 착물 형성시의 열역학적 함수값을 Table 3에 나타내었다. 엔탈피 변화량의 경우 La에서 Er에 이르기까지 약간씩 증가하는 경향을 나타내며 엔트로피 변화량은 La에서 Sm까지 서서히 증가하다가 Gd에서 Er까지는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 4에 대표적으로 benzoylformate 외에 몇 개의 리간드와 Eu^{3+} 이 1:1 착물을 형성할 때의 열역학적 함수값을 표시하였다. Acetylacetonate, kojate, tropolonate 등과 같이 hydroxy-keto 리간드의 경우에도 킬레이트를 형성하며, squarate, croconate 등의 강한 oxocarbon acid의 경우에도 두 개의 산소 원자들이 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하는 것으로 보고되었다. Croconate는 고체상 상태에서 경란탄족²⁰ 이온(III)들과는 킬레이트를 형성하며, 중란탄족²⁰ 이온(III) 및 구리 이온(II)²¹과는 다리 결합을 형성하여 두자리 리간드로 작용하는 것으로 알려졌다.

E. Orebaugh 등은⁶ 란탄족 착물들 간의 ΔH 차이는 금속-산소 원자들 간의 결합에너지 차이로써 설명하였으며, squarate의 상대적으로 작은 결합력은 공액 효과에 의한 squarate 음이온의 산소 원자의

Table 3. Thermodynamic parameters for the formation of lanthanide-benzoylformate $\mu=0.1M$ NaClO_4 , $T=25.0^\circ\text{C}$

Metal	$\log\beta_1$	ΔG_1 (kJmol ⁻¹)	ΔH_1 (kJmol ⁻¹)	ΔS_1 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
La	3.23	18.45	2.23	54.4
Nd	3.32	18.95	1.88	57.3
Sm	3.33	18.98	1.99	57.0
Eu	2.91	16.58	1.85	49.4
Gd	3.54	20.18	1.75	61.9
Dy	3.52	20.05	1.70	61.6
Ho	3.27	18.64	1.52	57.5
Er	3.01	17.18	1.46	52.8
Lu	3.47	19.79	1.78	60.4

Table 4. Thermodynamic parameters for the europium complexes

Ligand	ΔG_1 (kJmol ⁻¹)	ΔH_1 (kJmol ⁻¹)	ΔS_1 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Ref.
Benzoylformate	16.58	-1.85	49.4	This work
α -picolinate	20.58	-6.36	47.7	(12)
Pyrazine-2-carboxylate	16.09	-0.29	53.0	(18)
Acetylacetonate	32.76	-3.31	98.7	(19)
Kojate	34.27	-2.13	107.9	(4)
Tropolonate	39.76	-11.76	92.9	(5)
Squarate	16.07	8.37	82.0	(6)
Croconate	17.61	5.23	76.6	(7)

낮은 음전하량에 기인하는 것으로 해석되었다. Cyclic ether 고리와 전자 주개로 작용하는 2개의 케톤기 산소 원자를 포함하는 kojate 및 maltolate의 경우, 수용액 내에서 cyclic ether 고리는 4개의 π 전자를 갖는 nonaromatic 고리로 케톤기 산소 원자의 음전하량을 증가시켜 안정한 킬레이트를 형성하는 것으로 보고되어 케톤기의 음전하량은 란탄족 금속과의 결합 형성에 매우 중요한 인자로 인식되어진다.

Benzoylformate의 경우, 착물 형성 안정도 상수 값으로부터 추정된 두자리 리간드로 작용한 결과는 리간드내에 존재하는 벤젠 고리의 공액 효과가 케톤기의 산소 원자의 전자 밀도를 증가시켜, 카르복실기와 함께 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하는 것으로 판단된다. Gd(III)-benzoate의 경우에도 벤젠

고리의 공액 효과는 착물의 안정도를 증가시키는 요인으로 지적되기도 하였다²².

Benzoylformate는 착물 형성시 열역학적 함수값이 α -picolinate, pyrazine-2-carboxylate와 유사한 값을 보여주었다. Pyrazine-2-carboxylate 및 α -picolinate는 두자리 리간드로 작용하여 킬레이트를 형성한다고 밝혀져 있어¹⁸ benzoylformate의 경우도 두자리 리간드로 작용하여 킬레이트를 형성한다는 것을 뒷받침하여 준다. Benzoylformate와 α -picolinate의 엔탈피 변화량은 모두 음의 값을 가지며 엔트로피의 변화량은 상당히 비슷한 값을 나타내었다. 또한 benzoylformate와 α -picolinate의 안정도 차이 즉 자유에너지 변화량 차이는 엔트로피보다는 엔탈피 변화량에 기인함을 알 수 있다.

Choppin 등은²³ 많은 카르복실의 경우 -COOH 당 실험적으로 $66 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 의 엔트로피 효과를 보고 하였다. 이러한 보고를 근거로 benzoylformate의 경우 한 개의 -COOH의 엔트로피 변화량을 제외한 여분의 변화량은 $49 - 66 = -17 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 로 계산되어지며, $\Delta H_{\text{excess}} = T\Delta S_{\text{excess}}$ 로부터 여분의 엔탈피 (excess enthalpy)는 -5.07 kJmol^{-1} 이 된다. 이 값은 카르복실기를 제외하고, 케톤기의 산소 원자와 Eu^{3+} 과의 결합에 의한 엔탈피 변화량으로써, tropolonate(케톤기 산소원자당 -5.88 kJmol^{-1})와 비슷한 값을 보여주어 큰 발열 반응임을 말해준다. 이는 benzoylformate 착물의 큰 안정도가 리간드의 케톤기의 산소 원자와 카르복실기가 Eu^{3+} 양이온과 결합하여 두자리 리간드로 킬레이트를 형성하는 것을 의미한다.

Benzoylformate의 벤젠 고리 대신 메틸기를 포함하는 pyruvate²⁴의 경우 NMR 및 열역학적 함수 값을 근거로 수용액내에서 keto, diol, dimer 형태로 존재하며, diol 형태의 경우, α -hydroxy와 카르복실기가 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하는 것으로 보고되었다.

결 론

Lanthanide-benzoylformate 착물 형성시 열역학적 파라미터를 구한 결과 benzoylformate의 낮은 염기도에도 불구하고 큰 안정도 상수를 나타내었으

며, 발열반응으로 미루어 볼 때 벤젠 고리의 공액 효과에 의해 benzoylformate에 있는 케톤기의 산소 원자에 전자 밀도가 증가되어 란탄 금속이온(III)과 결합을 형성하여 킬레이트 착물을 형성하는 것으로 판단되었다. 또한 lanthanides-benzoylformate 착물의 안정도는 여분의 탈수효과에 따른 엔트로피 효과 뿐 아니라 금속-산소원자의 정전기적 상호작용에 따른 엔탈피 효과에도 기인함을 알 수 있었다.

본 연구는 부산대학교 기성희 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. a) G. R. Choppin and L. H. J. Lajunen, *Inorg. Chem.*, **25**, 3512 (1985); b) G. R. Choppin and K. Yao, *Inorg. Chimica Acta*, **147**, 127 (1988); c) G. R. Choppin, Q. Lin, and E. N. Rizkalla, *ibid.*, **145**, 309 (1988); d) G. R. Choppin, P. A. Bertrand, Y. Hasegawa, and E. N. Rizkalla, *Inorg. Chem.*, **21**, 3722 (1982).
2. J. Reuben, "Bioinorganic chemistry: Lanthanides as probes in systems of Biological Interest" in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 4, edited by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, North-Holland Pub. Comp. 1979.
3. A. Louis du Preez and Robert J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1425 (1986).
4. R. Stampfli and G. R. Choppin, *J. Coord. Chem.*, **1**, 173 (1972).
5. D. L. Campbell and T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 945 (1970).
6. E. Orebaugh and G. R. Choppin, *J. Coord. Chem.*, **5**, 123 (1976).
7. G. R. Choppin and E. Orebaugh, *Inorg. Chem.*, **17**, 8 (1978).
8. N. K. Dutt and U. V. M. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1035 (1970).
9. M. T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Reinhold Comp. London (1970).
10. D. J. Eatough, J. J. Christensen, and R. D. Isatt, "Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry", Brigham Univ. Pre., Utah.

11. R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis, *Inorg. Chimica Acta*, **99**, 207 (1985).
12. T. F. Gritmon, M. P. Goedken, and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2021 (1977).
13. S. S. Yun, G. R. Choppin, and D. Blakeway, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 587 (1976).
14. Doublas, D. Perrin, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London (1979) and references therein.
15. G. S. Kim, Y. I. Kim, and S. S. Yun, *Polyhedron*, **2**, 663 (1983).
16. G. R. Choppin, A. Dadgar, and E. N. Rizkalla, *Inorg. Chem.*, **25**, 3581 (1986).
17. C. E. Vanderzee and J. A. Swanson, *J. Phy. Chem.*, **67**, 285 (1963).
18. S. S. Yun, I. H. Kim, and Y. I. Kim, *Thermochim. Acta*, **162**, 341 (1990).
19. A. Dadgar and G. R. Choppin, *J. Coord. Chem.*, **1**, 179 (1972).
20. C. Brouca-Cabarrecq and J. C. Trombe, *Inorg. Chimica Acta*, **191**, 227 (1992).
21. I. Castro, J. Sletten, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Lloret, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **31**, 1889 (1992).
22. Y. I. Kim, H. J. Park, S. N. Choi, and S. S. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 212 (1992).
23. G. Degischer and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2823 (1972).
24. G. R. Choppin and R. E. Cannon, *Inorg. Chem.*, **19**, 1889 (1980).