

**Заключения диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук**

Решение диссертационного совета № 100 от «18» декабря 2024 г.

О присуждении Ивановой Ольге Александровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе карбо- и гетероциклических соединений» по специальности 1.4.3. «Органическая химия» принята к защите диссертационным советом МГУ.014.1, протокол № 94д от 23 сентября 2024 г.

Соискатель Иванова Ольга Александровна 1976 года рождения в 1998 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Химия», а в 2001 г. окончила очную аспирантуру химического факультета того же университета. Диссертацию «Реакции тетранитрометана с напряженными алкенами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» Иванова О.А. защитила 06.03.2002 г. в диссертационном совете Д501.001.69.

Соискатель в настоящее время работает в должности ведущего научного сотрудника на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена в лаборатории элементоорганических соединений на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

1. Федоров Алексей Юрьевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой органической химии химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского;
2. Новиков Михаил Сергеевич, доктор химических наук, доцент, работает в должности профессора кафедры органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета;
3. Чусов Денис Александрович, доктор химических наук, заведующий лабораторией эффективного катализа № 103 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области разработки методов синтеза гетероциклических соединений, а также имеющимися у них научными публикациями по темам, родственным теме диссертации, и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Соискатель имеет 90 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 35 работ, из них 34 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным:

Обзоры:

1. **Ivanova O.A.**, Trushkov I.V. Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Synthesis of Carbocycles. // *The Chemical Record*. – 2019. – V. 19. – № 11. – P. 2189–2208. JIF (WoS) 6.6, 1.4 п.л., 35%.

2. Томилов Ю.В., Менчиков Л.Г., Новиков Р.А., **Иванова О.А.**, Трушков И.В. Методы синтеза донорно-акцепторных циклопропанов. // *Успехи химии*. – 2018. – т. 87. – № 3. – С. 201–250. ИФ РИНЦ 5.825, 6.7 п.л., 20%.

[Tomilov Yu.V., Menchikov L.G., Novikov R.A., Ivanova O.A., Trushkov I.V. Methods for the synthesis of donor-acceptor cyclopropanes. *Russian Chemical Reviews* // 2018. – V. 87. – № 3. – P. 201–250. JIF (WoS) 7.0.].

3. Melnikov M.Ya., Budynina E.M., **Ivanova O.A.**, Trushkov I.V. Recent advances in ring-forming reactions of donor-acceptor cyclopropanes. // *Mendeleev Communications*. – 2011. – V. 21. – № 6. – P. 293–301. JIF (WoS) 1.9, 1.7 п.л., 30%.

Статьи в рецензируемых журналах:

4. Plodukhin A.Yu., Boichenko M.A., Andreev I.A., Tarasenko E.A., Anisovich K.V., Ratmanova N.K., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., **Ivanova O.A.** Concise approach to γ -(het)aryl- and γ -alkenyl- γ -aminobutyric acids. Synthesis of vigabatrin. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2024. – V. 22. – № 5. – P. 1027–1033. JIF (WoS) 3.2, 0.8 п.л., 35%.

5. Волкова Ю.А., Бойченко М.А., Шорохов В.В., Жохов С.С., Андреев И.А., Ратманова Н.К., Трушков И.В., **Иванова О.А.** (3+2)-Аннелирование и (3+2)-циклоприсоединение алкенов к донорно-акцепторным циклопропанам. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2024. – Т. 73 – № 5. – С. 1237–1252. ИФ (РИНЦ) 1.824, 1.8 п.л., 35%.

[Volkova Y.A., Boichenko M.A., Shorokhov V.V., Zhokhov S.S., Andreev I.A., Ratmanova N.K., Trushkov I.V., **Ivanova O. A.** Competition of (3+2) annulation and (3+2) cycloaddition in the reaction of alkenes with donor-acceptor cyclopropanes. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – V. 73. – P. 1237–1252. JIF (WoS) 1.7].

6. Shorokhov V.V., Zhokhov S.S., Rybakov V.B., Boichenko M.A., Andreev I.A., Ratmanova N.K., Trushkov I.V., **Ivanova O.A.** Donor-Acceptor Cyclopropane Ring Expansion to 1,2-Dihydronaphthalenes. Access to Bridged Seven-Membered Lactones. // *Organic Letters*. – 2023. – V. 25. – № 44. – P. 7963–7967. JIF (WoS) 5.2, 0.6 п.л., 30%.

7. **Ivanova O.A.**, Shorokhov V.V., Andreev I.A., Ratmanova N.K., Rybakov V.B., Strel'tsova E.D., Trushkov I.V. Synthesis of 2-[2-(Ethoxymethoxy)phenyl]spiro[cyclopropane-1,2'-indene]-1',3'-dione. // *Molbank*. – 2023. – V. 2023. – N 1. – M1604. SJR (Scopus) 0.15, 0.6 п.л., 50%.

8. Шорохов В.В., Лебедев Д.С., Бойченко М.А., Жохов С.С., Трушков И.В., **Иванова О.А.** Простой метод синтеза производных изоиндолина. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2023. – Т. 59 (1/2). – С. 54–62. ИФ (РИНЦ) 1.125, 1.056 п.л., 35%.
[Shorokhov V.V., Lebedev D.S., Boichenko M.A., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., **Ivanova O.A.** // A simple method for the synthesis of isoindoline derivatives. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2023. – V. 59 (1/2). – P. 54–62. JIF (WoS) 1.5].
9. Варганова А.Е., Плодихин А.Ю., Бойченко М.А., Шорохов В.В., Жохов С.С., Трушков И.В., **Иванова О.А.** Рециклизация донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих арилкарбамоильную группу, в 1,5-диарилпирролидин-2-оны. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 2022. – № 11. – С. 2431–2440. ИФ (РИНЦ) = 1.824, 1.2 п.л., 30%.
[Vartanova A. E., Plodukhin A.Yu., Boichenko M.A., Shorokhov V.V., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., Ivanova O.A. Ring expansion of donor—acceptor cyclopropanes bearing arylcarbamoyl group into 1,5-diarylpyrrolidin-2-ones. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V 71. – № 11. – P. 2431–2440. JIF (WoS) 1.7].
10. Boichenko M.A., Plodukhin A.Yu., Shorokhov V.V., Lebedev D.S., Filippova A.V., Zhokhov S.S., Tarasenko E.A., Rybakov V.B., Trushkov I.V., **Ivanova O.A.** Synthesis of 1,5-Substituted Pyrrolidin-2-ones from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Anilines/Benzylamines. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – № 23. – 8468. JIF (WoS) 4.6, 1.3 п.л., 25%.
11. Vartanova A.E., Plodukhin A.Yu., Ratmanova N.K., Andreev I.A., Anisimov M.N., Gudimchuk N.B., Rybakov V.B., Levina I.I., Ivanova O.A., Trushkov I.V., Alabugin I.V. Expanding Stereoelectronic Limits of endo-tet Cyclizations: Synthesis of Benz[*b*]azepines from Donor–Acceptor Cyclopropanes. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – V. 143. – № 34. – P. 13952–13961. JIF (WoS) 15.0, 1.1 п.л., 25%.
12. Chagarovskiy A.O., **Ivanova O.A.**, Trushkov I.V. Donor-Acceptor Cyclopropanes with Nucleophilic Group at *ortho*-Position of Donor Aromatic Substituent. *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – V. 2280. – 050011. SJR (Scopus) 0.15, 0.6 п.л., 25%.
13. Boichenko M.A., Chagarovskiy A.O., Rybakov V.B., Trushkov I.V., **Ivanova O.A.** Dimethyl 2-[[2-(2-methoxy-1-methoxycarbonyl-2-oxoethyl)-4,5,7-trimethoxy-3-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yl]methyl]malonate. // *MolBank*. – 2020. – V. 2020. – № 1. – M1107. SJR (Scopus) 0.15, 0.5 п.л., 30%.
14. **Ivanova O.A.**, Andronov V.A., Levina I.I., Chagarovskiy A.O., Voskressensky L.G., Trushkov I.V. Convenient Synthesis of Functionalized Cyclopropa[*c*]coumarin-1*a*-carboxylates. // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – № 1. – 57. JIF (WoS) 4.6, 1.3 п.л., 50%.
15. **Ivanova O.A.**, Andronov V.A., Vasin V.S., Shumsky A.N., Rybakov V.B., Voskressensky L.G., Trushkov I.V. Expanding the Reactivity of Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of Benzannulated Five-Membered Heterocycles *via* Intramolecular Attack of a Pendant Nucleophilic Group. // *Organic Letters*. – 2018. – V. 20. – № 24. – P. 7947–7952. JIF (WoS) 5.2, 0.76 п.л., 32%.
16. Boichenko M.A., **Ivanova O.A.**, Andreev I.A., Chagarovskiy A.O., Levina I.I., Rybakov V.B., Skvortsov D.A., Trushkov I.V. Convenient approach to polyoxygenated dibenzo[*c,e*]pyrrolo[1,2-*a*]azepines from donor–acceptor cyclopropanes. // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – V. 5. – № 19. – P. 2829–2834. JIF (WoS) 5.4, 0.4 п.л., 35%.

17. Chagarovskiy A.O., Vasin V.S., Kuznetsov V.V., **Ivanova O.A.**, Rybakov V.B., Shumsky A.N., Makhova N.N., Trushkov I.V. (3+3)-Annulation of Two Different Three-Membered Rings: the Combination of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Diaziridines. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – V. 57. – № 32. – P. 10338–10342. JIF (WoS) 16.6, 0.8 п.л., 35%.

18. **Ivanova O.A.**, Chagarovskiy A.O., Shumskiy A.N., Krasnobrov V.D., Levina I.I., Trushkov I.V. Lewis Acid-Triggered Vinylcyclopropane-Cyclopentene Rearrangement. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V. 85. – № 2. – P. 543–560. JIF (WoS) 3.6, 0.75 п.л., 50%.

19. Чагаровский А.О., Иванова О.А., Шумский А.Н., Трушков И.В. Реакция донорно-акцепторных циклопропанов с фенилгидразином: синтез гексагидропиридазин-3-онов. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1220–1227. ИФ (РИНЦ) 1.125, 1.3 п.л., 35%.

[Chagarovskiy A.O., **Ivanova O.A.**, Shumsky A.N., Trushkov I.V. Synthesis of hexahydropyridazin-3-ones by reactions between donor-acceptor cyclopropanes and phenylhydrazine. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2017. – V. 53. – № 11. – P. 1220–1227. JIF (WoS) 1.5].

20. **Ivanova, O.A.**, Budynina E.M., Khrustalev V.N., Skvortsov D.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. Straightforward Approach to Tetrahydroindolo(3,2-b)carbazoles and 1-Indolyltetrahydrocarbazoles via (3+3)-Cyclodimerization of Indole-Derived Cyclopropanes. // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – V. 22. – № 4. – P. 1223–1227. JIF (WoS) 4.3, 0.7 п.л., 50%.

21. **Иванова О.А.**, Будынина Е.М., Хрусталеv В.Н., Трушков И.В., Мельников М.Я. Новая домино-димеризация циклопропилиндолов: синтез 1,3-бис(индолил)циклопентанов. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 936–939. ИФ (РИНЦ) 1.125, 0.3 п.л., 50%.

[Ivanova O.A., Budynina E.M., Khrustalev V.N., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. New domino dimerization of cyclopropylindoles: synthesis of 1,3-bis(indolyl)cyclopentanes. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2015. – V. 51. – № 10. – P. 936–939. JIF (WoS) 1.5].

22. Budynina E.M., **Ivanova O.A.**, Chagarovskiy A.O., Grishin Yu.K., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. Formal (3+2)-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to 1,3-Dienes: Cyclopentane Assembly. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – V. 80. – № 24. – P. 12212–12223. JIF (WoS) 3.6, 0.8 п.л., 50%.

23. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Skvortsov D.A., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. Shortcut Approach to Cyclopenta(b)indoles via (3+2) Cyclodimerization of Indole-Derived Cyclopropanes. // *Synlett*. – 2014. – V. 25. – № 16. – P. 2289–2292. JIF (WoS) 2.0, 0.6 п.л., 50%.

24. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Skvortsov D.A., Limoge M., Bakin A.V., Chagarovskiy A.O., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. Bioinspired Route to Indanes and Cyclopentannulated Heteroarenes via (3+2)-Cyclodimerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes. // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – № 98. – P. 11482–11484. JIF (WoS) 4.9, 0.6 п.л., 50%.

25. Чагаровский А.О., **Иванова О.А.**, Будынина Е.М., Кольчев Е.Л., Нечаев М.С., Трушков И.В., Мельников М.Я. Взаимодействие донорно-акцепторных циклопропанов с 1,3-дифенилизобензофураном. Влияние кислоты Льюиса на направление реакции. // *Известия Академии Наук. Серия химическая* – 2013. – № 11. – С. 2407–2423. ИФ (РИНЦ) 1.824, 2.4 п.л., 30%.

[Chagarovskiy A.O., Ivanova O.A., Budynina E.M., Kolychev E.L., Nechaev M.S., Trushkov I.V., Mel'nikov M.Ya. Reaction of donor-acceptor cyclopropanes with 1,3-diphenylisobenzofuran. Lewis acid effect on the reaction pathway. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – V. 62. – P. 2407–2423. JIF (WoS) 1.7].

26. Чагаровский А.О., Иванов К.Л., Будынина Е.М., **Иванова О.А.**, Трушков И.В. Реакция диметилового эфира (S)-2-(*n*-толил)циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты с ацетонитрилом. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2012. – № 5. – С. 886–888. ИФ (РИНЦ) 1.125, 0.3 п.л., 25%.

[Chagarovskiy A.O., Ivanov K.L., Budynina E.M., **Ivanova O.A.**, Trushkov I.V. Reaction of dimethyl (S)-2-(*p*-tolyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate with acetonitrile. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2012. – V. 48. – № 5. – P. 825–827. JIF (WoS) 1.5].

27. Chagarovskiy A.O., **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. (3+2)-Cyclodimerization of 2-arylcyclopropane-1,1-diester. Lewis acid induced reversion of cyclopropane umpolung. // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – V. 52. – № 34. – P. 4421–4425. JIF (WoS) 1.8, 0.4 п.л., 45%.

28. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Chagarovskiy A.O., Rakhmankulov E.R., Trushkov I.V., Semeykin A.V., Shimanovskii N.L., Melnikov M.Ya. Domino cyclodimerization of indole-derived donor-acceptor cyclopropanes: one-step construction of the pentaleno(1,6-*a,b*)indole skeleton. // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – V. 17. – № 42. – P. 11738–11742. JIF (WoS) 4.3, 0.5 п.л., 50%.

29. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Chagarovskiy A.O., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. (3+3)-Cyclodimerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes. Three Routes to Six-Membered Rings. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – V. 76. – № 21. – P. 8852–8868. JIF (WoS) 3.6, 0.8 п.л., 45%.

30. Чагаровский А. О., Будынина Е.М., **Иванова О.А.**, Трушков И.В. Первый синтез 2-алкил-5-арил-3,3-бис(метоксикарбонил)-4,5-дигидропирролов. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2010. – № 1. – С. 139–141. ИФ (РИНЦ) 1.125, 0.3 п.л., 25%.

[Chagarovskiy A.O., Budynina E.M., **Ivanova O.A.**, Trushkov I.V. First synthesis of 2-alkyl-5-aryl-3,3-bis(methoxycarbonyl)-4,5-dihydropyrroles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2010. – V. 46. – P. 120–122. JIF (WoS) 1.4].

31. Chagarovskiy A.O., **Ivanova O.A.**, Rakhmankulov E.R., Budynina E.M., Trushkov I.V., Melnikov M.Ya. Lewis Acid-Catalyzed Isomerization of 2-Arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates: A New Efficient Route to 2-Styrylmalonates. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – V. 352. – № 18. – P. 3179–3184. JIF (WoS) 5.4, 0.8 п.л., 45%.

32. Volkova Yu.A., **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Revunov E.V., Averina E.B. The first synthesis of nitro-substituted cyclopropanes and spiropentanes via oxidation of the corresponding amino derivatives. // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – V. 50. – № 23. – P. 2793–2796. JIF (WoS) 1.8, 0.4 п.л., 25%.

33. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Grishin Yu.K., Trushkov I.V., Verteletskii P.V. Donor-acceptor cyclopropanes as three-carbon components in a (4+3)-cycloaddition reaction with 1,3-diphenylisobenzofuran. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47. – № 6. – P. 1223–1227. JIF (WoS) 16.6, 0.8 п.л., 45%.

34. **Ivanova O.A.**, Budynina E.M., Grishin Yu.K., Trushkov I.V., Verteletskii P.V. Lewis Acid-Catalyzed Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Anthracenes. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – № 31. – P. 5329–5335. JIF (WoS) 2.8, 0.7 п.л., 45%.

На автореферат поступило 7 дополнительных отзыва, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- 1) разработаны концептуально новые типы реакций (3+n)-циклоприсоединения циклопропанов к непредельным соединениям в качестве эффективного инструмента в построении пяти- и семичленных карбо- и гетероциклов;
- 2) изучены новые перегруппировки, реакции расширения цикла, димеризации циклопропанов – фундаментальные превращения, в ходе которых значительное увеличение молекулярной сложности происходит только за счет присутствующих в исходных полифункциональных циклопропанах реакционных центров и способности напряженного малого цикла к легкому раскрытию связи C(1)-C(2).
- 3) изучены реакции раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов азотсодержащими нуклеофилами, поведение которых по отношению к указанным субстратам ранее не было изучено (аммиак, гидразины, диазиридины и др.). Найденные реакции использованы в качестве ключевых стадий в синтезе азагетероциклов, содержащих фармакофорный фрагмент γ -аминомасляной кислоты;
- 4) на основе открытых реакций с участием донорно-акцепторных циклопропанов разработаны новые синтетические подходы к природным биологически активным соединениям и их синтетическим аналогам, таким как: *апоэризонин*, бис-индольные алкалоиды (*малассезиазолы А, В, С*, индольные терпеноиды, *ючукен*), *аллоколхицин*, *вигабатрин*, *неоклейстантоксин*, (+)-криспин А и (-)-троллин.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

- 1) донорно-акцепторные циклопропаны способны выступать трехуглеродной компонентой в реакциях (3+4)/(3+2)-циклоприсоединения к 1,3-диенам, алкенам и нитрилам. На этой основе можно разработать новый подход к формированию семи- и пятичленных карбо- и гетероциклов.
- 2) донорно-акцепторные циклопропаны, являясь полифункциональными субстратами, способны вступать в инициируемые кислотами Льюиса реакции изомеризации, расширения цикла и перегруппировки, приводящие к образованию циклических и полициклических соединений разных классов.
- 3) (3+3)- и (3+2)-димеризации донорно-акцепторных циклопропанов, в которых они служат n-атомным строительным блоком (n=2,3), являются эффективным инструментом в формировании пяти- и шестичленных циклических систем.

- 4) реакции димеризации циклопропилиндолов открывают новый путь к синтезу различных функционализированных полициклических производных индола, в том числе структурных аналогов индольных алкалоидов, таких как *малассезиазолы А, В, С, ючукен* и др.
- 5) реакции раскрытия донорно-акцепторные циклопропанов азотсодержащими нуклеофилами позволяют разрабатывать новые методы синтеза циклических производных ГАМК и других азагетероциклов (γ -пирролидонов, тетрагидродибензо[*c,e*]пирроло[1,2-*a*]азепинов, гексагидропиридазинов, 2,3-дигидроизоиндолов).

На заседании 18.12.2024 года диссертационный совет принял решение присудить Ивановой Ольге Александровне ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 Органическая химия – 8, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 16 «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Заместитель председателя диссертационного
совета МГУ.014.1 доктор химических наук,
профессор, профессор РАН

Ненайденко В.Г.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.