

固体酸催化剂在香料合成中的应用

赵新海, 刘剑, 谢顺萍, 邹西梅, 韩宇 (贵州中烟工业有限责任公司技术中心, 贵州贵阳 550009)

摘要 固体酸催化剂的特点是耐高温、催化反应条件温和、选择性好、反应后处理简便、对环境污染小、可重复使用, 是一类非常好的环境友好试剂。针对国内外对固体酸催化剂在香料化合物合成反应中的研究成果和动态, 概述了固体酸催化酯类香料化合物和非酯类香料化合物的合成。

关键词 固体酸; 催化剂; 香料化合物

中图分类号 O643.36 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)15-0104-04

Application of Solid Acid Catalysts in the Synthesis of Perfume

ZHAO Xin-hai, LIU Jian, XIE Shun-ping et al (Technology Center, China Tobacco Guizhou Industrial Co. Ltd, Guiyang, Guizhou 550009)

Abstract The characteristics of the solid acid catalyst is high temperature resistant, mild reaction conditions, good selectivity, easy treatment after reaction, less pollution to the environment, repeated use. It is a good kind of environmental friendly reagent. In this paper, the research progress and development of solid acid catalysts in the synthesis of perfume compound at home and abroad was studied, the synthesis of esters and non ester perfume compound by solid acid catalysts was reviewed.

Key words Solid acid; Catalyst; Perfume compound

无机液体酸作为酸性催化剂在催化领域中发挥着至关重要的作用, 参与的催化反应主要包括石化、炼油和其他有机化合物的合成, 传统的无机液体酸催化剂主要有盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、氢溴酸等^[1]。由于这些无机液体酸催化剂廉价易得, 与反应物能够相互溶解, 具有较高的催化活性。该反应过程简单, 因此它们在工业化生产中应用非常广泛。但是由于这些无机液体酸与合成反应中的溶剂一样是液体, 故而在反应结束以后很难将液体酸催化剂从反应的混合物中分离出来, 多数液体酸都是与水混合进行大量排放, 导致了大量酸的浪费和严重的环境污染等问题。除此之外, 浓盐酸、硫酸、高氯酸等液体酸具有很强的腐蚀性, 严重腐蚀生产设备。因此, 寻找一种可以替代传统的无机液体酸催化剂的研究势在必行。20世纪70年代末, Hino等^[2]通过研究发现一种可替代传统无机液体酸的催化剂 $\text{MXOY}/\text{SO}_4^{2-}$, 这即是早期的固体酸。这类固体酸作为催化剂与传统的无机液体酸相比, 具有制备方便、选择性高、无腐蚀性、易与产物分离、可重复利用等优点^[3-4]。

从初次发现固体酸催化剂开始, 人们对固体酸催化剂的发展做了大量的研究工作, 主要包括各类固体酸催化剂的开发和应用2个方面。根据固体酸的制作方法和负载方式等的不同大致可分为9类^[5]: ①固载化液体酸; ②简单氧化物及复合氧化物; ③硫化锌等硫化物; ④金属盐; ⑤ZSM-5等沸石分子筛; ⑥杂多酸(HPA); ⑦阳离子交换树脂; ⑧高岭土等天然黏土矿; ⑨固体超强酸。固体酸可替代传统无机液体酸催化剂应用在诸多有机化学合成反应中, 如酯化反应、烷基化反应、烷烃结构的异构化反应、不饱和键的加成反应、缩合反应、单体的聚合反应、醇分子间及分子内的脱水反应等^[6]。

香料是一种能被嗅出香气或尝出香味的物质, 具有令人

愉快的芳香气味, 能用于调配香精的化合物或混合物。按其来源有天然香料和人造香料, 按其用途有日用化学品用香料、食用香料和烟草香料之分。在前期的香料化合物合成反应中, 许多反应使用大量的无机液体酸作为反应的催化剂, 随着固体酸催化剂的大量应用研究发现, 许多香料化合物的合成中可使用固体酸催化剂替代无机液体酸。笔者就近年来固体酸在香料化合物中的应用研究进展进行概述。

1 酯类香味物质的合成

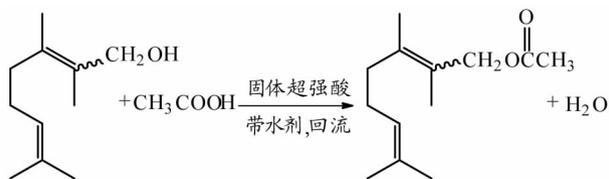
酯类化合物是一类重要的香料物质, 广泛存在于天然植物全草、花、果实、种子中或者存在于动物体内。随着人们对香料酯类化合物的需求增大, 仅从天然植物或动物中获取不能满足人们的需要, 大量的人工合成香料酯类化合物是必然的。合成酯类化合物的常见方法为酯化反应, 通常情况下酯化反应是典型的酸催化反应, 催化剂是影响反应速率和收率的关键因素。酯化反应传统上使用硫酸作为主要的催化剂, 而硫酸在催化反应过程中存在工艺流程较长、极易腐蚀设备、后处理复杂、污染环境、催化反应产率低且产物色泽不好等缺点。与传统硫酸催化剂相比, 固体酸催化剂具有活性高、无设备腐蚀和环境污染、易分离回收、可重复使用、可实现连续生产等优点。

1.1 乙酸橙花酯和乙酸香叶酯的合成 乙酸橙花酯和乙酸香叶酯是玫瑰香调香精类所使用的原料, 它们主要用于调配香熏衣草、柠檬、玫瑰、橙花、铃兰等花香型精油, 广泛用于香水、化妆品、皂用香精等, 亦用于苹果、葡萄、香蕉、柠檬、桃等食用香精中。尹显洪^[7]以乙酸、橙花醇、香叶醇为原料, 分别考察催化剂浓硫酸、对甲苯磺酸、磷钼酸、磷钨酸、固体超强酸 $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ 6种催化剂的催化性能。同时研究不同带水剂苯、甲苯、二甲苯对酯化反应收率的影响。结果发现, 催化剂的催化效果由强到弱的顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_4^{2-} > \text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-} >$ 磷钨酸 $>$ 磷钼酸 $>$ 对甲苯磺酸 $>$ 浓硫酸; 以甲苯为带水剂能明显地提高酯化收率。优化的酯化反

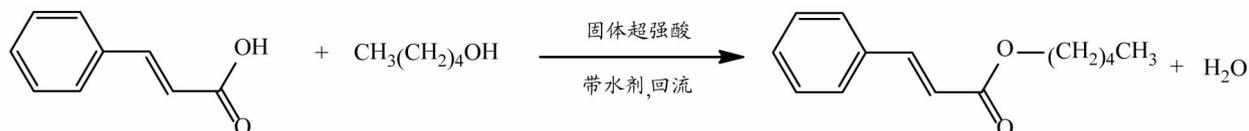
作者简介 赵新海(1985—), 男, 贵州贵阳人, 助理工程师, 硕士, 从事香精香料研究。

收稿日期 2017-05-05

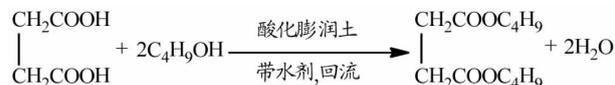
应条件:乙酸 0.13 mol,橙花醇、香叶醇 0.10 mol,催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ 0.5 g,带水剂甲苯 20 mL,反应温度为回流温度,反应时间 4 h,酯化收率可达 95.44%。反应式如下:



1.2 苯甲酸正丁酯的合成 苯甲酸正丁酯为无色透明带水果香味的液体,是一种较好的和合、修饰、稀释和定香剂,适用于龙涎香-琥珀香、橙花、甜豆花、草兰、素心兰、玫瑰麝香、蔷薇、野玫瑰型香精中。传统的合成方法为苯甲酸与丁醇酯化而得。将苯甲酸、丁醇、硫酸和四氯化碳一起加热回流 8 h,脱去定量的水后,减压除去过量的丁醇,然后洗涤至中性,经干燥后减压蒸馏即得成品。该工艺条件较成熟,但硫酸耗量大,腐蚀严重,四氯化碳的使用后处理麻烦,同时造成环境污染。李善吉^[8]分别考察了对甲苯磺酸、磺化苯磷酸钙、六水三氯化铁、氧化亚锡、十二水合硫酸铁铵、一水硫酸氢钠、固体超强酸和杂多酸等各种固体催化剂催化合成苯甲酸正丁酯的方法,结果表明,固体酸催化苯甲酸正丁酯反应

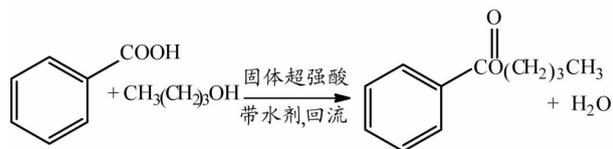


1.4 丁二酸二丁酯的合成 丁二酸二丁酯又称琥珀酸二丁酯,为无色透明液体,是重要的合成香料和食品添加剂,用于食用香精和日化香精的配制。工业上采用硫酸作催化剂,由丁二酸与正丁醇酯化而得,产品收率低,催化剂浓硫酸对设备腐蚀严重,“三废”排放量大,污染环境。丁斌等^[10]以一种良好的天然催化材料膨润土为原料,膨润土经酸化处理,得到酸化膨润土 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Bentonite}$) 催化剂,该催化剂催化丁二酸和正丁醇合成丁二酸二丁酯。几种催化剂的催化活性研究表明,膨润土 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Bentonite}$) 的催化性能优于其他几种,且膨润土 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Bentonite}$) 原料便宜、制备工艺简单,对设备腐蚀小,减少了对环境的污染,所得产品易于分离,后处理简单。催化剂重复使用 9 次,随着催化剂使用次数的增加,催化剂催化性能保持不变,丁二酸的转化率为 98.5% ~ 97.1%,说明催化剂仍有较高的催化活性。反应式如下:



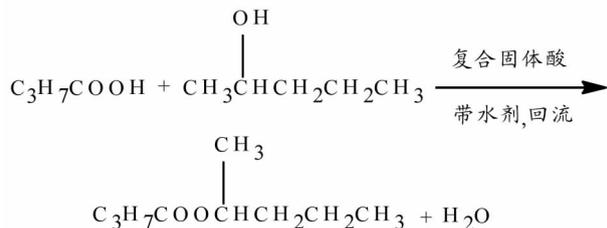
1.5 丁酸异戊酯的合成 丁酸异戊酯为无色或略带黄色的透明液体,具有强烈的香蕉、洋梨芳香气,广泛用于配制各种果汁食用香精,如杏、香蕉、梨、苹果等香型。可作溶剂,有机合成原料与香料可提高人们记忆力和预防老年痴呆症^[11],GB2760—86 规定,一类可允许用于食用香精。当前工业上多用直接酯化法合成,常以由杂醇油中分离得的异戊醇

条件温和,催化剂用量少,酯的产率高,其产率为 74.2% ~ 97.8%,且大部分固体酸催化剂能重复使用,从而降低了生产成本,减少了对环境的污染。反应式如下:



1.3 肉桂酸正戊酯的合成 肉桂酸正戊酯具有可可香味,主要用于香料的定香剂、食用香料,也可用于各种水果型香精的定香剂。肉桂酸正戊酯作为定香剂用于香石竹、风信子、晚香玉、素心兰、檀香、白兰、铃兰、等香型的日化香精,是一种有待开发、前途广阔的香料。杨水金等^[9]综述了不同试验组分别使用浓硫酸、钨钼杂多酸、 $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 、离子交换树脂、磷钨杂多酸、聚氯乙烯、三氯化铁等几种不同催化剂催化合成肉桂酸正戊酯,结果表明, $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 、离子交换树脂和磷钨杂多酸 3 种固体酸催化剂对合成肉桂酸正戊酯的酯收率在 95% 以上。该 3 类固体酸催化剂的使用同传统酯化法相比,缩短了反应时间,减少了副反应,减轻了对设备的腐蚀,提高了产率,是酯化反应较为理想的催化剂。反应式如下:

与丁酸经浓硫酸催化酯化合成。梅允福等^[12]使用复合固体酸作为催化剂,与其他类催化剂催化活性相比,复合固体酸催化剂活性高、无腐蚀性、污染小、催化剂原料易得且价廉、催化剂又可循环利用,酯比率可达 99.5%。当用钛酸四丁酯为催化剂时,1 t 丁酸异戊酯需催化剂成本 1 620 元,而用复合固体酸为催化剂初投料时成本仅为 40 元,催化剂成本大大降低。反应式如下:



1.6 己酸丁酯的合成 己酸丁酯,无色液体,呈菠萝和葡萄酒似香气,具有类似苹果、菠萝等水果的清香。己酸丁酯是构成很多水果香气的主要成分,是一类重要的香精香料,也是我国 GB 2760—2011 规定允许使用的食品添加剂。己酸丁酯作为酒类的调香香料,能够赋予酒体自然口感,提升产品的品质和市场竞争力。早期的己酸丁酯主要来源于天然水果、植物中,但远远不能满足市场需求,于是人们转向了合成研究。传统合成方法多采用浓硫酸催化酯化反应合成,该工艺方法简单,但也存在浓硫酸的使用对设备腐蚀、副反应较多、产品品质不高等问题。闫鹏等^[13]考虑到硫酸钛的催化性能,制备了负载型固体酸 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂,研究

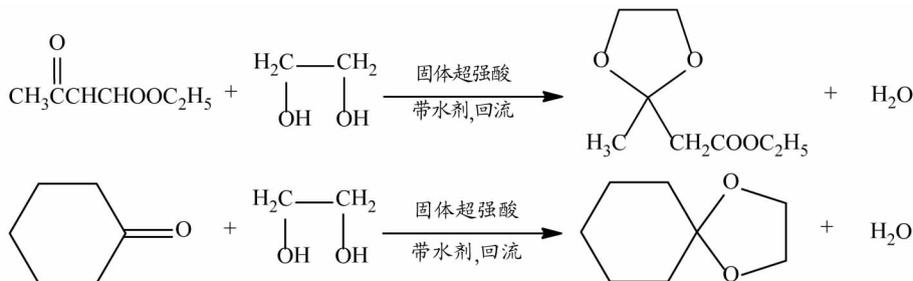
了其在己酸丁酯合成中的催化性能,结果表明,以固体酸 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$ 催化合成己酸丁酯具有催化效果好、后处理简单、减少对环境污染等优点,具有一定的工业应用价值。优化的催化合成工艺如下:醇酸物质的量比为 3:1,催化剂用量为己酸用量的 5%,反应时间 1.5 h,在此条件下酯化率可达 97.17%。

2 非酯类香味物质的合成

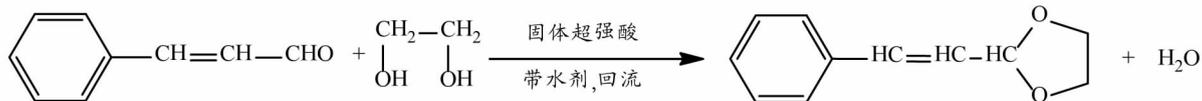
食品中的香味是由食品中所含的微量香成分产生的,这些微量香成分都是小分子有机化合物,相对分子量一般为 50~300,主要涉及的化合物除了大量的酯类化合物,还包括非酯类化合物,其中含有烃类、醇类、酚类、醛类、缩醛类、酮类、缩酮类、含氮化合物、含硫化合物等有机化合物。

2.1 环缩酮、缩醛类香料催化合成

环缩酮、缩醛类香料属于缩羰基化合物,是羰基化合物与二元醇在酸性条件下缩合制得的产物。这类化合物是近年发展起来的新型香料,具有香型多、原料来源丰富等特点。常用的环缩酮、缩醛类香料化合物的合成所用的催化剂一般为柠檬酸、对甲苯磺酸、草酸、硫酸、盐酸和磷酸等,其缺点是所用的酸催化剂大都对设备有强烈的腐蚀作用,污染环境,副反应多,产物的产率低,



肉桂醛缩乙二醇具有令人愉快的青草香、花香和果香。肉桂醛缩乙二醇化学性质较其前体化合物肉桂醛稳定,早在 1984 年我国已批准其为食品用香料。早期的缩合反应多用硫酸、磷酸、氯化氢气体、对甲苯磺酸等作为反应的催化剂。彭安顺等^[15]将掺杂了氧化镧的硫酸钛焙烧后制得具有 Bronsted 和 Lewis 2 种酸中心的固体酸,并将其作为催化剂应用于肉桂醛缩乙二醇的合成中,获得了很好的试验效果。通



王康等^[16]以碳化硅粉体为载体,葡萄糖、油酸、腐植酸钠等为碳源,采用水热法炭化及 400 °C 低温炭化获得 SiC/C 材料,继而气相磺化合成了碳基碳化硅核壳固体酸催化剂。采用酸滴定法测得其酸度为 1.33 mmol/g,该催化剂的主要特征是由于碳化硅粉体的纳米效应,在一定程度上起到增强和增韧碳层的作用,克服了单纯碳基固体酸存在机械强度差、重复使用性差等缺点。催化反应的最佳条件为苯甲醛投料量为 0.1 mol 时,催化剂用量为 0.075 g,醛醇摩尔比 1:1.5,100 °C 回流 2 h,产率可达 83%。

2.2 香料香叶醇前体物香叶基氯的合成

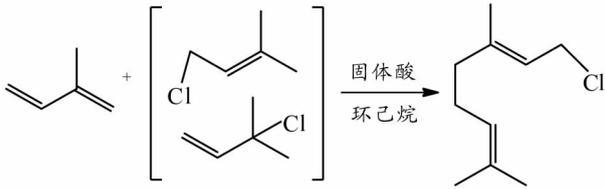
香叶醇是一种最重要的非环萜类合成香料之一,存在于多种天然精油中,具有拟玫瑰香气,是玫瑰型香精的主剂,又是各种花香香精不

后处理较为复杂。近年来,固体酸作为一种新型催化材料在有机合成中广泛应用,固体酸克服了液体酸的缺点,具有容易与液相反应体系分离、不腐蚀设备、后处理简单、很少污染环境、选择性高等特点,可在较高温度范围内使用,扩大了热力学上可能进行的酸催化反应的应用范围。

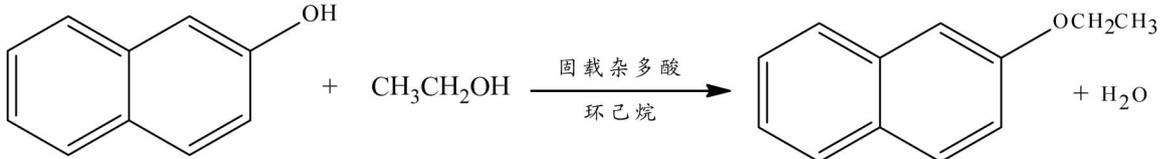
苹果酯是“缩醛缩酮类”香料中最为成功的例子,其原料为乙酰乙酸乙酯和乙二醇,来源丰富易得,苹果酯具有新鲜的果香香气,有苹果香韵,香气强烈而又宜人,留香持久。苹果酯的合成一般是在磷酸、硫酸无机液体酸催化条件下得到。虽然催化剂活性较高、廉价易得,但催化剂产生严重的污染,腐蚀设备,反应后处理较为麻烦。彭峰等^[14]采用固体酸氟磺酸树脂代替传统的无机液体酸作为催化剂,环己烷为带水剂,回流条件下对乙酰乙酸乙酯和乙二醇进行脱水缩合反应,研究表明,乙酰乙酸乙酯与乙二醇缩合的最佳反应温度是 90~95 °C,反应时间为 3 h,缩合产物的产率可达到 89%。同样的条件下,该试验将固体酸氟磺酸树脂应用拓展到乙酰乙酸乙酯与 1,2-丙二醇、环己酮与乙二醇、环己酮与 1,2-丙二醇缩合反应中都得到了比较好的结果。反应式如下:

过 IR 谱图测试确定固体酸中存在 Lewis 酸位和 Bronsted 酸位,这更为准确地确定了该固体酸能够代替无机液体酸的催化机理。该试验通过对催化条件的优化,最终得到反应的最佳条件为以掺杂了氧化镧的硫酸钛为催化剂,原料肉桂醛:乙二醇:催化剂:带水剂为 1.0 mol:1.2 mol:7.5 g:75 mL,催化剂中氧化镧的掺杂量为 5%,反应温度为回流温度,反应时间 3 h,收率可达 92.7%。反应式如下:

可缺少的调香原料,用途极广。合成香叶醇的前提化合物为香叶基氯,香叶基氯经过水解可制备香叶醇,现有合成香叶基氯的方法,是采用月桂烯与氯化氢的加成法^[17],此合成方法受月桂烯原料来源的限制,并且氯化氢对设备有较强的腐蚀性。朱志庆等^[18]通过利用丰富的异戊二烯原料资源,以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体酸为催化剂,溶剂环己烷为带水剂的条件下,使异戊二烯与异戊烯氯反应合成了香叶醇前提化合物香叶基氯。此方法工艺流程短,原料成本低,固体酸催化剂可有效地控制异戊二烯与异戊烯氯进行双分子聚合,减少多聚物的生成,保持香叶基氯的收率在较高水平。反应式如下:



2.3 β -萘乙醚类香料的合成 β -萘乙醚又称橙花素,是一种重要的合成香料,具有柔和的花香和持久的橙花香,比 β -萘甲醚温和、幽雅。 β -萘乙醚在空气中性能稳定,能和



3 展望

随着人们对环境污染越来越重视,传统的以无机液体酸为催化剂催化香料化合物的合成工艺已成为当前突出的问题,采用新型无毒高效的固体酸催化剂不仅能够替代传统无机液体酸催化剂的性能,而且许多新型固体酸与无机液体酸催化效果相比更好、选择性更强。随着对固体酸催化剂研究的深入,一些高催化性和选择性的固体酸催化剂将被开发为实用的催化剂,但是要实现工业化生产还要继续探索和努力。

参考文献

- [1] 吴越. 取代硫酸、氢氟酸等液体酸催化剂的途径[J]. 化学进展, 1998, 10(2): 158-171.
- [2] HINO M, ARATA K. Reaction of butane to isobutene catalyzed by iron oxide treated with sulfation. solid superacid catalyst[J]. Chem Lett, 1979, 8(10): 1259-1260.
- [3] MATSUHASHI H, SATO D, ARATA K. Influence of calcinations temperature on the surface acidity of the solid superacid of sulfated alumina [J]. React Kinet Catal Lett, 2004, 81(1): 183-188.
- [4] BROWN A S C, HARGREAVES J S J. Methane combustion in the presence of zirconia-based catalysts [J]. Top Catal, 2009, 52(5): 458-462.
- [5] 郭峰. 新型固体酸碱催化剂的制备及其在生物柴油合成中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2010: 12-14.
- [6] 董维华. 固体酸催化剂研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(18): 7-9.

其他香料化合物调合,效果良好。广泛应用于肥皂和化妆品中,还可用作玫瑰香精、柠檬香精等的定香剂。目前工业上是由 β -萘酚与乙醇在硫酸或氯化氢作用下回流而合成。硫酸或氯化氢的使用存在对反应设备严重腐蚀、污染环境的问题。盛淑玲等^[19]以纳米固载杂多酸 H_3PWO_{40}/SiO_2 为催化剂,在 0.04 mol β -萘酚、0.14 mol 无水乙醇和 0.60 g 固载杂多酸催化剂反应条件下,利用 10 mL 环己烷为带水剂,回流分水反应 7 h,产品最佳收率为 65.81%。反应式如下:

- [7] 尹显洪. 固体超强酸催化合成乙酸橙花酯和乙酸香叶酯[J]. 精细化工, 2001, 18(11): 641-644.
- [8] 李善吉. 固体酸催化合成苯甲酸正丁酯[J]. 日用化学工业, 2004, 34(4): 239-241.
- [9] 杨水金, 蔡逢春. 合成肉桂酸正丁酯的催化剂研究[J]. 应用化工, 2002, 31(2): 1-3.
- [10] 丁斌, 薛连海, 苗乃芬. 酸化膨润土催化合成丁二酸二丁酯[J]. 日用化学工业, 2006, 36(5): 337-340.
- [11] 孙宝国, 何坚. 香精概论: 生产、配方与应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [12] 梅允福, 班丽娜, 梅文杰. 复合固体酸催化合成丁酸异戊酯[J]. 广州化工, 2008, 36(4): 38-39.
- [13] 闫鹏, 郭海福, 陈志胜, 等. 酒用香料己酸丁酯的催化合成研究[J]. 酿酒科技, 2014(8): 31-32.
- [14] 彭峰, 冯景贤. 环缩酮类香料催化合成[J]. 广州化工, 2001, 29(2): 30-32.
- [15] 彭安顺, 陈常兴. 掺杂氧化钨的硫酸钛催化合成香料肉桂醛缩乙二醇的研究[J]. 食品科技, 2005(12): 45-47.
- [16] 王康, 吴之强, 何康丽, 等. 碳化硅基碳复合核壳固体酸的制备及催化合成苯甲醛-1,3-丙二醇缩醛[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2103-2108.
- [17] 刘先章, 王振洪, 蒋同夫. 合成香叶醇和橙花醇的研究[J]. 林产化学与工业, 1989, 9(4): 11-19.
- [18] 朱志庆, 吕自红, 黄霞琼, 等. SO_4^{2-}/Fe_2O_3 固体酸催化合成香叶基氯[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(3): 418-421.
- [19] 盛淑玲, 宋杰, 张红宇, 等. 纳米复合杂多酸催化合成萘乙醚[J]. 许昌学院学报, 2008, 27(2): 100-101.

(上接第 103 页)

- [28] 肖丽恒, 吕任一, 何学梅, 等. 高效液相色谱法测定酱油和食醋中 4 种对羟基苯甲酸酯[J]. 楚雄师范学院学报, 2013, 28(6): 44-49.
- [29] 谢柏艳, 冯光, 辜华胜. 高效液相色谱法同时测定食品中的苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸及糖精钠[J]. 中国卫生检验杂志, 2012(1): 49-51.
- [30] 李双花, 孙元社, 唐涛, 等. 微柱液相色谱法同时检测食品中苯甲酸和山梨酸[J]. 现代科学仪器, 2012(1): 98-100.
- [31] 高星, 刘洪生. 气相色谱法测定酸牛乳及含乳饮料中的苯甲酸、山梨酸[J]. 中国奶业, 2007(12): 42-44.
- [32] 金水英, 张锋, 雷晓强, 等. 一种新型食品中山梨酸、苯甲酸的气相色谱检测方法[J]. 甘肃科技, 2009, 25(22): 68-69, 60.
- [33] 胡桂林, 赵源, 常建军, 等. 气相色谱-质谱/质谱法测定牛奶和奶粉

- 中的苯甲酸[J]. 中国乳品工业, 2010, 38(6): 56-59.
- [34] 孙文军, 杜振霞, 于文莲, 等. 三相中空纤维液相微萃取/超高效液相色谱-串联质谱法检测饮品中的苯甲酸与山梨酸[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 1487-1492.
- [35] 许秀敏, 吴西梅, 梁春穗, 等. 液相色谱-质谱联用检测食品中苯甲酸、山梨酸、糖精钠[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1057-1059.
- [36] 任琳琳. 免疫分析法在食品防腐剂苯甲酸钠检测中的应用研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [37] REN L L, MENG M M, WANG P, et al. Determination of sodium benzoate in food products by fluorescence polarization immunoassay [J]. Talanta, 2014, 121: 136-143.