



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Projekta numurs: 8.3.2.1/16/I/002

**Nacionāla un starptautiska mēroga pasākumu īstenošana izglītojamo talantu attīstībai**

**Valsts 60. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 12. klasei**

**Kopā: 113 punkti**

**1. uzdevums**

**Nitrātu spēlītes**

**14 punkti**

1,000 g kādu divu nitrātu **A** un **B** sadalīšanās reakcijā izdalījās slāpekļa dioksīds, kāda cita gāze **C**, un palika 0,4874 g divu cietu produktu - oksīda **D** un metāla **E** maisījums. Šo maisījumu sadalīja tieši uz pusēm, un pirmo pusi reducēja ar ūdeņradi paaugstinātā temperatūrā, kā rezultātā tā masa samazinājās līdz 0,2138 g. Otru pusi savukārt šķīdināja sālsskābē, novērojot, ka tikai daļa izšķīda, kamēr sālsskābē neizšķīdušā produkta masa bija 0,09525 g.

1. Kas ir gāze **C**?

2. Kāda ir skābekļa masas daļa oksīdā **D**? Kas ir šis oksīds? Kas ir attiecīgo metālu saturošais nitrāts **A**?

3. Kāda ir **A** masas daļa sākotnējā nitrātu maisījumā?

4. Kas ir metāls **E** un šī metāla nitrāts **B**?

5. Kāds daudzums slāpekļa dioksīda un gāzes **C** radās **A** un **B** karsēšanā?

Lai atdalītu gāzes, kas izdalījās nitrātu karsēšanā, gāzu maisījumu atdzesēja līdz  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kur tas daļēji pārvērtās šķidrumā, gāzes fāzē paliekot tikai **C**. Pēc atdalīšanas gan gāzi **C**, gan šķidrumu atsevišķos traukos uzsildīja līdz kādai noteiktai temperatūrai  $\theta$  (kur nu abos traukos bija tikai gāzes fāze) un noteica, ka to tilpums  $101,3\text{ kPa}$  lielā spiedienā ir  $0,0700\text{ L}$  gāzei **C**, un  $0,229\text{ L}$  gāzei, kuru ieguva no daļas, kas sašķidrinājās. Zināms, ka slāpekļa dioksīds šādos apstākļos dimerizējas, un šis process faktiski ir ķīmiskā līdzsvara reakcija.

6. Līdz kādai temperatūrai  $\theta$  veica gāzu sildīšanu?

7. Kāds ķīmiskais vienādojums apraksta slāpekļa dioksīda dimerizāciju?

8. Uzrakstiet dimerizācijas procesa līdzsvara konstantes vienādojumu. Nosakiet, kāda ir slāpekļa dioksīda mola daļa maisījumā ar tā dimerizācijas produktu temperatūrā  $\theta$ .

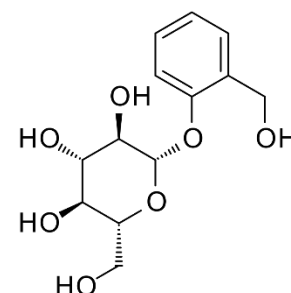
9. Aprēķiniet slāpekļa dioksīda dimerizācijas līdzsvara konstanti šai temperatūrā. *Aprēķinā izmantojiet daudzumus vai mola daļas nevis koncentrāciju!*

## 2. uzdevums

### Vītolu mizu dziedniecība

19 punkti

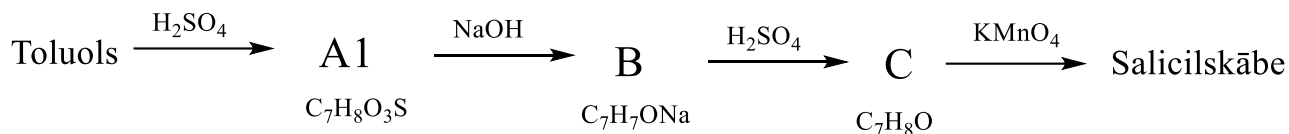
Senatnē pirms industriāli ražotu medikamentu ēras jebkuras slimības ārstēšanai tika izmantoti dažādi augi un to ekstrakti. Tā saukstēšanās ārstēšanai tika izmantotas vītolu mizas, kuru ekstraktu joprojām dažkārt dēvē par dabas aspirīnu. Izrādās tas ir ne bez pamata, jo vītolu mizas satur aspirīnam (acetilsalicilskābei) ļoti līdzīgu vielu salicīnu (skatīt attēlā), kas organismā iedarbojas identiski kā aspirīns.



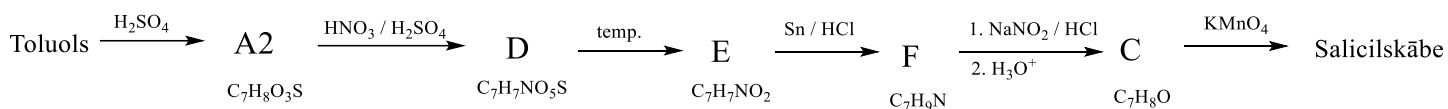
Sintētiskai aspirīna iegūšanai teorētiski ir iespējami vairāki sintēzes ceļi. Visi tie beidzas ar salicilskābes acilēšanu.

Salicilskābes sintēze iespējama no toluola (metilbenzola) divos dažādos veidos.

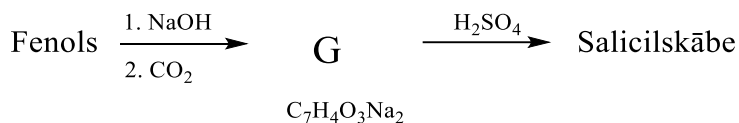
**I** ceļš. Toluolu sākotnēji sulfurē, no reakcijas produktiem izdala **A1** izomēru, **A1** karsē ar nātrija hidroksīdu, iegūstot **B**, šķīdumu paskābina un oksidē ar kālija permanganāta ūdens šķīdumu, iegūstot salicilskābi.



**II** ceļš. Toluolu sākotnēji sulfurē, no reakcijas produktiem izdala **A2** izomēru, tad **A2** nitrē ar slāpekļskābi sērskābes klātienē, iegūto **D** izkarsē, iegūto **E** reducē ar alvu HCl klātienē, iegūst **F**, ko apstrādā ar NaNO<sub>2</sub> HCl klātienē un tad karsē skābā vidē, iegūstot **C**, ko oksidē ar kālija permanganāta ūdens šķīdumu.



Praktiski rūpniecībā gan salicilskābe visbiežāk tiek iegūta no fenola, to sākotnēji apstrādājot ar nātrija hidroksīdu un tad ar CO<sub>2</sub>, un iegūto **G** paskābinot ar sērskābi.



1. Uzrakstīt salicilskābes un vielu **A1**, **A2**, **B** – **G** struktūrformulas.

2. Kāds ir salicilskābes nosaukums pēc IUPAC nomenklatūras?

3. Piedāvāriet reakcijas mehānismu fenola pārvērtībai par salicilskābi.

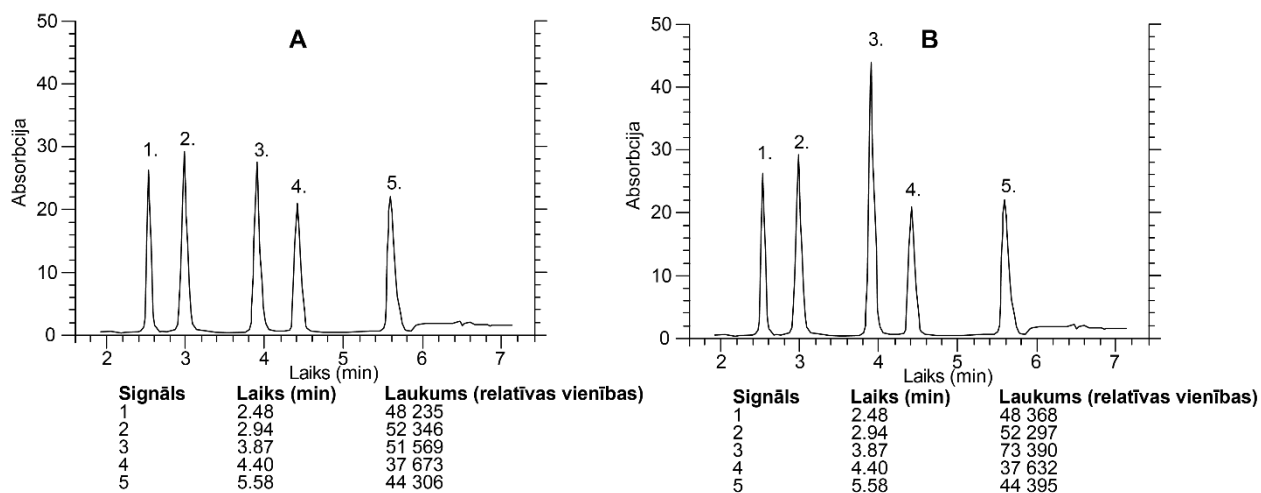
4. Kādu reaģentu varētu izmantot salicilskābes pārvēršanai par aspirīnu?

5. Uzrakstiet pārvērtību virkni, norādot nepieciešamos reģentus un uzrādot starpproduktus aspirīna iegūšanai no salicīna!

Lai noteiktu salicīna saturu visplašāk sastopamajā baltajā jeb sudraba vītola var izmantot hromatogrāfisko analīzi. Ņēma 200,0 mg gaisā žāvētas vītola mizas, tās ekstrahēja ar karstu ūdeni, ekstraktu pārnesa 25 mL mērkolbā, ko uzpildīja līdz atzīmei (šķīdums **A**). Paraugam veica hromatogrāfisko analīzi, detektēšanu veicot ar UV detektoru pie 267 nm, iegūstot attēlā pa kreisi doto hromatogrammu, kur uzdots izdalīšanas laiks (min.) un signāla laukums (relatīvās vienībās).

Papildus tam ņēma 6,02 mg salicīna standarta un to izšķīdināja 25 mL mērkolbā, ko uzpildīja līdz atzīmei (*standartsšķīdums*). Ņēma jaunas 200,0 mg gaisā žāvētas vītola

mizas, tās ekstrahēja ar karstu ūdeni, ekstraktu pārnesa 25 mL mērkolbā, pievienoja 5,00 mL iepriekš pagatavotā salicīna standartšķīduma, tad mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei (šķīdums **B**). Arī šim paraugam identiski veica hromatogrāfisko analīzi, iegūstot attēlā pa labi doto hromatogrammu.



6. Pēc iespējas precīzāk aprakstiet, cik vielas ietilpst vītolu mizas ekstraktā.

7. Kurš signāls atbilst salicīnam? Pamatojiet!

8. Nosakiet salicīna koncentrāciju šķīdumā A (mg/mL) un masas daļu % vītolu mizā! Pieņemiet, ka salicīns ekstrahējas pilnībā!

**3. uzdevums****Lielais ķīmijas atklājums****12 punkti**

Ķīmijas attīstībā ļoti svarīga ķīmiskā reakcija tika veikta 19. gadsimta 20-tajos gados: tā bija kāda kālija sāls **A** reakcijas ar kādu hlorīdu **B**, mēģinot iegūt savienojumu **C**. Tā vietā sildot notiek starpprodukta **C** pārvēršanās par organisku vielu **D**. **D** karsējot 400 °C ar kālija karbonātu iespējams iegūt atpakaļ **A**, papildus šai reakcijā rodoties termiski nestabilam sālim **E**, kas karsējot sadalās par divām gāzveida vielām **F** un **G**, kā arī ūdeni. **F** reakcijā ar sālsskābi iegūst **B**. Sadedzinot 1,000 g **D** iegūst 0,373 L (n.a.) CO<sub>2</sub> un 0,600 g ūdens.

Rūpniecībā **D** iegūst 2 ekvivalentu **F** reakcijā ar 1 ekvivalentu **G**, sākotnēji veidojoties karboksilgrupu saturošam sālim **H**, kurš pārgrupējoties izšķēļ ūdeni un veido **D**.

**A** iegūšanu var veikt 100 °C apstrādājot kāliju ar amonjaku, iegūstot savienojumu **I** un ūdeņradi. **I** karsējot ar oglekli 500 oC iegūst plaši zināmu toksisku savienojumu **J**, ko senāk bieži izmantoja kā indi, un ūdeņradi. Apstrādājot **J** ar 30% ūdeņraža peroksīda šķīdumu rodas **A** un izdalās ūdens. **A** visi elementi ir vienādā molārā daudzumā.

1. Uzraksti **A, B, C, E, F, G, I** un **J** ķīmiskās formulas.

2. Uzraksti **D** un **H** struktūrformulas.

3. Piedāvā **C** pārvēršanās reakcijas mehānismu par **D**, zinot, ka pirmais solis ir šī sāļa termiska sadalīšanās.

4. Kāda būtiska loma ķīmijas attīstībā ir aprakstītajai ķīmiskajai reakcijai?

Zināms, ka protonējot **A** anjonu šķīdumu iespējams iegūt divas dažādas skābes, kuras turklāt veidojas attiecībā 97:3.

5. Uzraksti **A** anjona rezonanses struktūrformulas, skaidri norādot telpisko formu, elektronus un saites.

6. Uzraksti abu iegūto skābju struktūrformulas, skaidri norādot telpisko formu, elektronus un saites.



**4. uzdevums****Oksidētāju mikla****13 punkti**

Plaši zināms oksidētājs **A** ir spilgti dzeltenā krāsā. Analītiskajā ķīmijā šī savienojuma šķīdumu mēdz izmantot metāla **B** jonu pierādīšanai, proti, metāla **B** sāļiem reaģējot ar **A** šķīdumu rodas dzeltenas, ūdenī nešķīstošas nogulsnes **C**, kuras krāso liesmu dzeltenajā krāsā. Savienojumam **C** ir izomorfs<sup>1</sup> savienojums baltā krāsā **D**, kurš nešķīst ne ūdenī, ne skābēs un metāla **B** masas daļa savienojumā **D** ir 58,84%. Savienojums **A** sērskābā vidē pārvēršas oranžas krāsas savienojumā **E**. Reakcijas maisījumam pievienojot atšķaidītu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> šķīdumu, veidojas zilas krāsas savienojums **F**, kurš ir nestabils ūdenī, bet stabils ēterī. Savienojums **F** ir binārs savienojums, kurš satur tos pašus elementus, kuri veido savienojuma **A** anjonu, elementu masu attiecība savienojumā ir aptuveni 2:3. Dažu minūšu laikā savienojums **F** pārvēršas stabilākā savienojumā **G**, kuram raksturīga tumši zaļa krāsa.

Kāds cits oksidētājs **H** pēc uzbūves ir izomorfs oksidētājam **A**. Savienojums **H** ir sarkanvioleta kristāliska viela, kuras sastāvā ir metāls **I** ar visai neraksturīgu oksidēšanās pakāpi. Savienojums **H** ir stabils bāziskā vidē, taču nestabils ūdens šķīdumā, īpaši skābā vidē. Tas ūdenī sadalās, veidojot metāla **I** oksīdu **J**, reakcijā rodas arī skābeklis un KOH. Oksīds **J** rodas arī apdedzinot visai plaši pazīstamu minerālu, bināru savienojumu **K**, kurā metāla **I** masas daļa ir 46,55%, papildus reakcijā rodas arī gāze ar asu smaku **L**, kuru paaugstinātā temperatūrā, katalizatora klātbūtnē oksidējot, rodas gāze **M** (kas istabas temperatūrā ir viskozs šķidrums), kuru laižot cauri metāla **B** hidroksīda šķīdumam, iegūst vielu **D**. Arī oksidētājs **H** reaģē ar metāla **B** sāļu šķīdumiem, veidojot ūdenī nešķīstošas, sarkanbrūnas nogulsnes **N**.

- Noteikt savienojumus **A-N**, uzrakstīt visu aprakstīto procesu reakcijas vienādojumus, oksidēšanās-reducēšanās procesiem norādot jonu-elektronu bilanci.

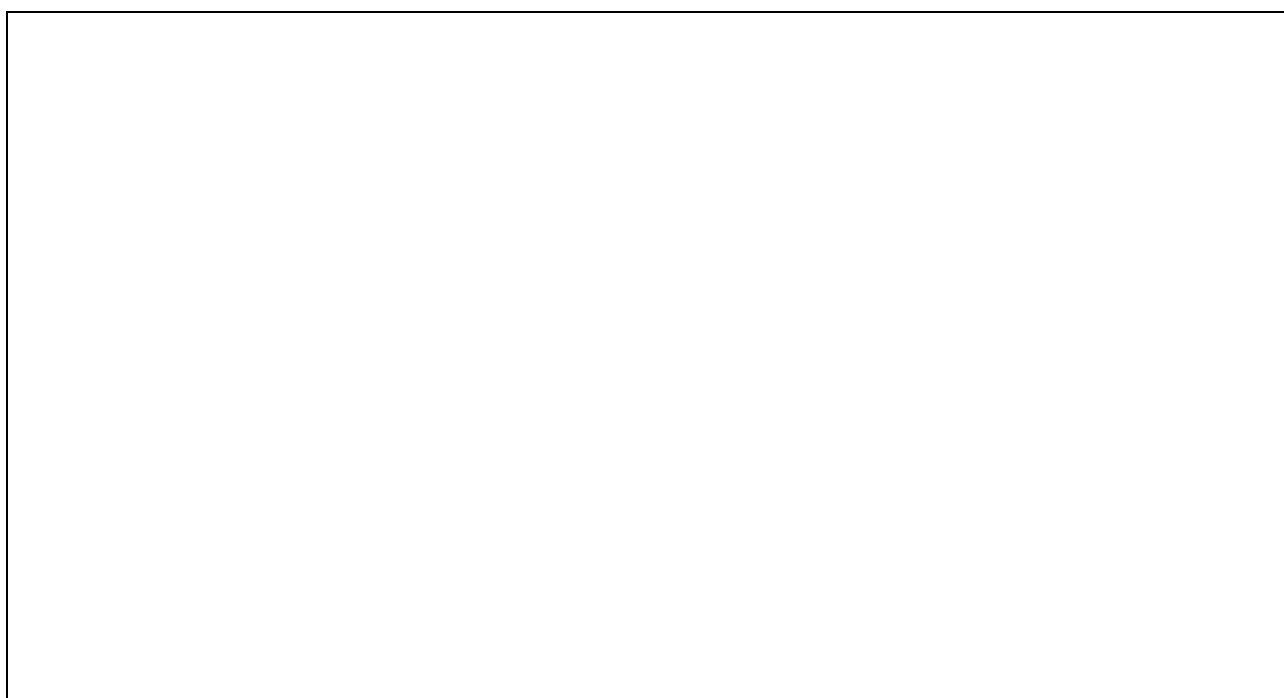
A =	B =	C =
D =	E =	F =
G =	H =	I =
J =	K =	L =
M =	N =	

<sup>1</sup> par izomorfiem sauc savienojumus ar līdzīgām ķīmiskajām formulām un uzbūvi (piem., KNO<sub>3</sub> un KIO<sub>3</sub> – izomorfi savienojumi)

Vārds, Uzvārds, Skola \_\_\_\_\_



2. Uzzīmēt savienojumu **A, C, E, H** anjonu uzbūvi, un savienojuma **F** uzbūvi!



**5. uzdevums****Paviršības cena****18 punkti**

Pēteris bija nolēmis mērīt slāpekļa (I) oksīda sadalīšanās ātrumu. Šim nolūkam viņš ņēma 10,0 L lielu trauku un 25 °C to uzpildīja ar slāpekļa (I) oksīdu līdz spiediens bija 2,00 MPa. Tad viņš to strauji uzsildīja līdz 500 °C un sāka laika atskaiti, un ik pēc 10 minūtēm ņēma 1,000 mL (500 °C) parauga, ko momentāli atdzesēja līdz 25 °C.

1. Uzraksti slāpekļa oksīda sadalīšanās reakciju.

2. Aprēķini, kāds bija spiediens traukā 500 °C pirms reakcijas sākuma.

Lai noteiktu sadalīšanās reakcijas progresu, paņemto 1,000 mL gāzes izvadīja caur mangāna (II) hidroksīda šķīdumu. Šādos apstākļos skābeklis oksidēšanas reakcijā dod mangāna (IV) oksihidroksīda nogulsnes, kamēr citas gāzes ar šķīdumu nereaģē. Pēc paskābināšanas ar sērskābi mangāna (IV) oksihidroksīda nogulsnes izšķīst, veidojot mangāna(IV) sulfātu, kurš par jodu oksidē pārākumā pievienotu kālija jodīda šķīdumu, pārvēršoties atpakaļ par mangāna (II) joniem. Šādi iegūto jodu titrē ar 0,0500 M nātrija tiosulfātu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) cietes klātienē līdz krāsojuma pazušānai, reakcijā rodas nātrija tetratiātam  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .

3. Uzraksti aprakstītās ķīmiskās analīzes reakciju vienādojumus!

4. Nosaki kāda saskaņā ar reakciju vienādojumiem ir attiecība  $\text{O}_2 : \text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  šajā analīzes metodē.

Pēc tam Pēteris veica citu eksperimentu, kurā tādu pat slāpekļa (I) oksīda daudzumu uzkarēja līdz 400 °C temperatūrai (kurā tas praktiski nesadalās), nodrošināja efektīvu maisīšanu, un ievietoja karstu platīna stiepli, kuru visu laiku sildīja. Uzreiz ar stieples ievietošanu sāka laika atskaiti, un ik pēc 10 minūtēm ņēma 1,000 mL (400 °C) parauga, ko momentāli atdzesēja līdz 25 °C.

Diemžēl Pēteris bija paviršs un dienas beigas vairs nekādi nespēja atcerēties, kuram no procesiem atbilda pieraksts uz lapiņas **A**, bet kurai – uz lapiņas **B**.

Lapiņa A

t, min	V(tios.), mL
10	3,60
20	7,20
30	10,80
40	14,40
50	18,00
60	21,60

Lapiņa B

t, min	V(tios.), mL
10	27,54
20	29,72
30	30,52
40	30,94
50	31,20
60	31,38

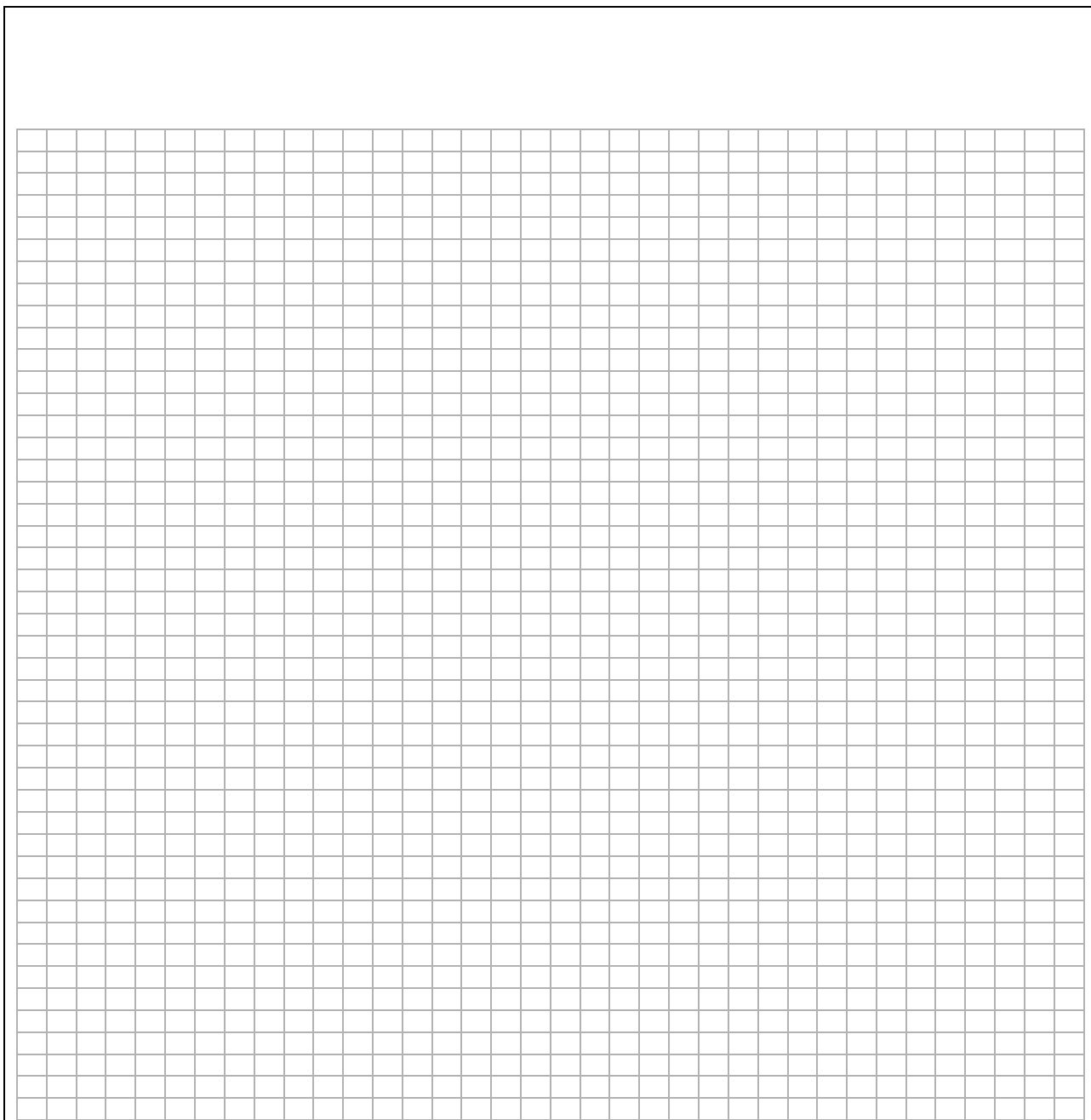
Pakāpe	Nultā	Pirmā	Otrā
Ātruma likums	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Integrētā forma	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Lineārās koordinātes	$[A] \text{ vs. } t$	$\ln[A] \text{ vs. } t$	$\frac{1}{[A]} \text{ vs. } t$

Zināms, ka ķīmiskās reakcijas ātruma atkarību no reaģenta koncentrācijas apraksta t.s. ātruma likums, un visplašāk sastopamās reakcijas ir nulltās, pirmās un otrās kārtas. To ātruma ( $v, \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$ ) atkarību no koncentrācijas  $[A]$ , saistību ar ātruma konstanti  $k$  un no tās atvasinātās koncentrācijas izmaiņas laikā apraksta tabulā dotie vienādojumi. Tāpat dotas koordinātes, kurās koncentrācija būs lineāri atkarīga no laika ar proporcionalitātes koeficientu (virziena koeficientu), kas vienāds ar ātruma konstanti.

5. Ar aprēķinu parādiet, kāds ir skābekļa daudzums analizētajā 1 mL parauga, un kāda attiecīgi slāpekļa (I) oksīda koncentrācija (mol/L) reaktorā pēc 10 min reakcijai uz A lapiņas. *Ignorējiet nebūtiskās izmaiņas reaktorā, kas saistāmas ar parauga paņemšanu.*

6. Iegūstiet (empīrisku) saistību, lai ātri noteiktu slāpekļa oksīda koncentrāciju no titrēšanas datiem visiem dotajiem eksperimentiem.

7. Izmantojiet iegūtos datus un tabulā doto linearitātes nosacījumu, lai noteiktu reakcijas pakāpi uz A un B lapiņas pierakstītajiem procesiem.



8. Mēģiniet izspriest un pamatot, kurš process tika pierakstīts uz A lapiņas, un kurš uz B lapiņas. *Padoms: platīna stieples klātienē reakcija notiek tikai uz platīna virsmas, slāpekļa (I) oksīda molekulām sorbējoties aktīvajos centros, kuru skaits ir izteikti ierobežots, salīdzinot ar traukā esošo slāpekļa (I) oksīda molekulu skaitu!*



**6. uzdevums**

**Mooooooph**

**11 punkti**

MoOPH ir organiskajā ķīmijā lietots reaģents hidroksilēšanas reakcijās. Šo reaģentu daudz pētīja latviešu zinātnieks Edvīns Vedējs (Edwin Vedejs) (1941-2017). Reaģents sastāv no trim daļām: kāda metāla **X** peroksīda **A**, organiskajā sintēzē plaši izmantota šķīdinātāja/bāzes **B** un cita izmantota šķīdinātāja/piedevas **C**. Reaģentā MoOPH **B** un **C** ir ligandi metālam **X**.

Zināms, ka

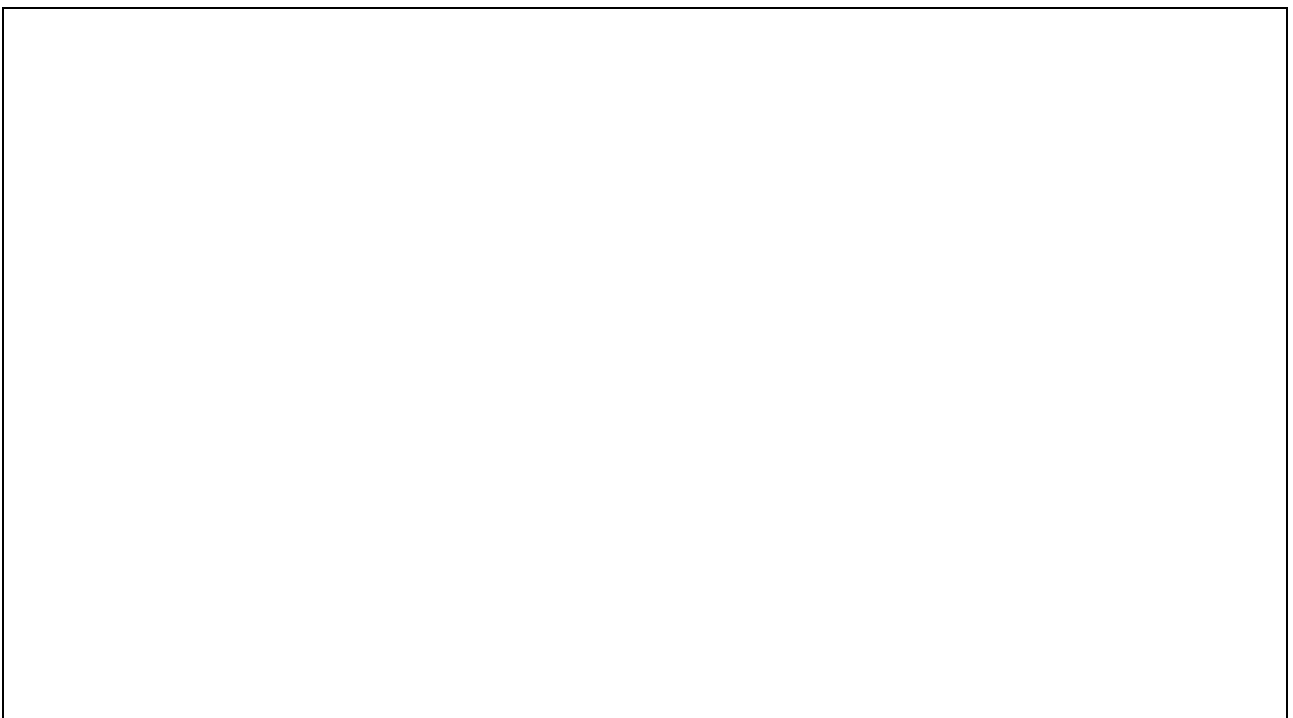
- i) Peroksīdā **A** skābekļa masas daļa ir 45,46% un ir tikai viens metāla **X** atoms.
- ii) **B** ir aromātisks, slāpekli saturošs savienojums, kurš ir izoelektronisks benzolam.
- iii) **C** elementu masas daļu attiecība P : O : N : C : H ir attiecīgi 17,24% : 8,93% : 23,45% : 40,21% : 10,12%. Zināms, ka **C** sastāvā visi ūdeņraži ir ķīmiski ekvivalenti.

1. Noteikt metālu **X**, peroksīdu **A** un uzzīmēt peroksīda **A** struktūru.

2. Noteikt ligandus **B** un **C** un uzzīmēt to struktūras. Apvilkt ligandu struktūrās atomus, ar kuriem tie saistās pie metāla **A**.

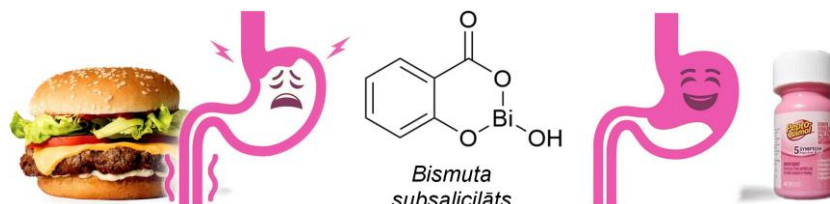


3. Peroksīdu **A** iegūst, apstrādājot metāla **X** oksīdu **Y** (skābekļa masas daļa 33,34%) ar ūdeņraža peroksīdu. Uzrakstīt reakciju vienādojumu un izlikt mazākos, veselos koeficientus.



**7. uzdevums****Laimīgais kuņģis<sup>2</sup>****14 punkti**

*Pepto-bismol*<sup>®</sup>, līdzās *Rennie*<sup>®</sup>, ir viens no populārākajiem antacīdu grupas medikamentiem. Antacīdi mazina dedzināšanas un sāpju sajūtu kuņģī, ko izraisa paaugstināts skābes daudzums. Atšķirībā no *Rennie*<sup>®</sup>, *Pepto-bismol*<sup>®</sup> ārstē arī nelabu dūšu un caureju. *Pepto-bismol*<sup>®</sup> tablešu sastāvā cita starpā norādītas šādas vielas: bismuta subsalicilāts, mannīts, kalcijs karbonāts, šķīstošā ciete, glikoze. *Mannīts, tāpat kā glikoze, ir ūdenī ļoti labi šķīstošs cukurs.*



Dakteris Anatolijs sasmalcināja visu *Pepto-bismol*<sup>®</sup> iepakojuma saturu jeb 24 tabletes, kuru kopējā masa 39,600 g, un tām maisot uzmanīgi pievienoja 155,550 g koncentrētas sālsskābes. Viņš novēroja, ka izdalās gāze **A** un rodas baltas pārslveida nogulsnes **B**. Kad gāzes izdalīšanās bija pilnībā beigusies, iegūtā maisījuma masa bija 193,040 g.

Balto vielu **B** nofiltrēja un izžāvēja. Veicot elementanalīzi, noskaidroja, ka **B** sastāvā ir 60,87% oglekļa, 4,38% ūdeņraža un 34,75% skābekļa.

Pēc **B** izolēšanas iegūtajam filtrātam Anatolijs pakāpeniski pievienoja alumīnija foliju. Uz alumīnija virsmas radās tumšas nogulsnes **C**, kas drīz sāka nogulsnēties trauka apakšdaļā. Kad viss alumīnijs bija izšķīdis un papildus folijas pievienošana tumšās nogulsnes vairs neradīja, **C** nofiltrēja un izžāvēja. Anatolijs ieguva 7,272 g tumša, visai blīva pulvera.

1. Kāda skābe veidojas cilvēka kuņģī, un kāda ir tās funkcija gremošanas procesā?

2. Kas ir vielas **A**, **B** un **C**?



3. Uzraksti tekstā aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!

4. Pie kādas vielu klases pieder bismuta subsalicilāts?

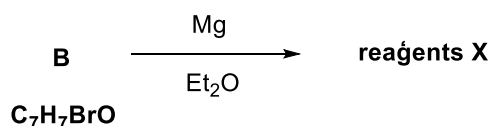
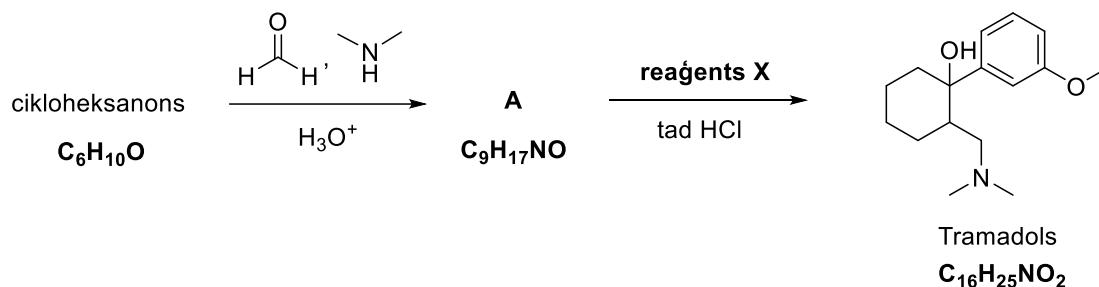
5. Aprēķini, kādu masu bismuta subsalicilāta satur viena *Pepto-bismol*<sup>®</sup> tablete!

6. Kādu **B** masu Anatolijs teorētiski varēja iegūt šajā eksperimentā?

7. Kas bez bismuta subsalicilāta ir otra aktīvā viela *Pepto-bismol*<sup>®</sup> sastāvā, un kāda tās masa vienā tabletē?

**8. uzdevums****No pain, no gain****12 punkti**

Tramadols ir sintētisks opioīdu klases pretsāpju līdzeklis, kurš ir kodeīna analogs un līdzīgi kā citi opioīdi, piemēram, morfīns un kodeīns, iedarbojas uz specifiskiem opioīdu receptoriem. Šajā uzdevumā apskatīsim šī pretsāpju līdzekļa sintēzi. Sintēze sākas no cikloheksanona, kuram pievienojot formalīnu (formaldehīda šķīdumu ūdenī) un dimetilamīnu, iegūst amīnu **A**, kurš savukārt reakcijā ar **reaģentu X**, veido Tramadolu. **Reaģentu X** savukārt iegūst, aromātiska savienojuma **B** reakcijā ar Mg.



1. Uzzīmēt savienojumu **A**, **B**, **reaģenta X** un **cikloheksanona** struktūrformulas.

<b>A</b> (2 punkti)	<b>B</b> (2 punkti)
<b>Reaģents X</b> (2 punkti)	<b>Cikloheksanons</b> (1 punkts)

**Reaģents X** ir jāiegūst un jāuzglabā inertas gāzes atmosfērā, jo tas nav stabils gaisā.

2. Uzzīmēt struktūru organiskajam savienojumam **C**, kurš veidojas, ja **reaģents X** nokļūst saskarē ar ūdeni.

(2 punkti)

3. Noteikt, cik hirālu oglekļa atomu ir Tramadolā un cik ir iespējamu optiski aktīvu izomēru (stereoizomēru)?

(2 punkti)

4. Tramadols komerciāli ir pieejams kā hidrohlorīds (*Tramadoli hydrochloridum*). Uzrakstīt 1 iemeslu, kādēļ Tramadolu būtu nepieciešams pārveidot par hidrohlorīdu.

(1 punkts)