



11111

11111



دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی آلی

**عنوان:**

مطالعه واکنش تراکمی کتون‌های غیراشباع با ملدram اسید

**استاد راهنما:**

دکتر محمود شریفی مقدم

**استادان مشاور:**

دکتر عزیزا.. حبیبی

مهندس مجید اقوامی

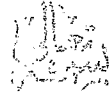
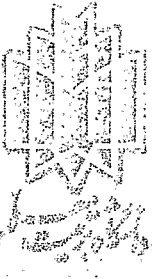
**نگارش:**

عروشا فلک شاهی

شهریور ۸۷

کتابخانه و اسناد مرکز علمی پژوهشی  
شیمی تهران

۱۲۱۷۹۰



## صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم عروشا فلک شاهی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش

آلی تحت عنوان:

مطالعه واکنش تراکمی کتون های غیراشباع با ملدرام اسید

مورخ ۱۳۸۷/۶/۳۱ در محل سالن همایش های دانشکده شیمی با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل شد. ایشان خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارائه نموده و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران، کار تحقیقاتی نامبرده را در سطح

عالی ارزشیابی نموده و نمره ۱۹.۰۰ (نوزده و نیم) را منظور نمودند.

۱- استاد راهنما: دکتر محمود شریفی مقدم

۲- استاد راهنما: \_\_\_\_\_

۳- استاد مشاور: مهندس مجید اقوامی

۳- استاد مشاور: دکتر عزیزا... حبیبی

۴- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر مهرداد قائمی

۵- عضو هیأت علمی (داور داخلی): دکتر محمدعلی بیگدلی

۶- عضو هیأت علمی (داور داخلی): خانم دکتر کتایون مرجانی

اسدا... بیرقی

رئیس دانشکده شیمی

تعداد صفحات: ۴۹  
شماره ثبت: ۱۵۷۱۹-۱۲۹۱۱  
شماره ثبت: ۱۸۲۲۹۳۲  
تلفن: ۰۱۵۱-۳۱۷۱۶  
پست: ۴۹۱۳۱  
پست الکترونیک: chem@gu.ac.ir

تقدیم به فرشته‌های زندگی‌م :

به پدرم

و

به مادرم

که تمام هستی‌ام از آنهاست.

و به برادران عزیزم به خاطر همه مهر و محبتشان

و پیشکش به تمام اساتید بزرگوارم

---

## قدردانی:

---

با سپاس از استاد اجمندم جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و در تمام مراحل، دلسوزانه همراه و مشوقم بودند.

با سپاس فراوان از استاد بزرگوارم جناب آقای مهندس مجید اقوامی که مشاور اینجانب در انجام این پروژه بودند و در تمام دوران تحصیل مرا صمیمانه یاری نمودند.

و از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر عزیز/... حبیبی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید ارجمند، سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی و جناب آقای دکتر محمد علی بیگدلی که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، نهایت سپاس را دارم.

و با تشکر از جناب آقای دکتر بیرقی ریاست محترم دانشکده شیمی و اساتید ارجمند آقای دکتر عسگریان و آقای دکتر شکروی .

و با سپاس از کارکنان محترم دانشکده شیمی به ویژه آقایان بیژن زاده ، حسنی ، جعفری و خانمها صادقی و کسایی .

و با سپاس بی نهایت از تمامی دوستان خوبم که زیباترین خاطره‌ها را برایم رقم زدند.

## فهرست مطالب

۱.....	چکیده	
<b>فصل اول: تراکم آلدولی</b>		
۳.....	مقدمه	۱-۱
۴.....	تعریف	۲-۱
۵.....	مکانیسم آلدولی شدن	۳-۱
۷.....	آلدولی شدن متقاطع	۴-۱
۹.....	پیشرفت‌های انجام شده در تراکم آلدولی	۵-۱
۱۱.....	انواع تراکم آلدولی	۶-۱
۱۲.....	تراکم پرکین	۱-۶-۱
۱۳.....	• مکانیسم	
۱۳.....	• سنتز ترکیبات ۳- پلی فلوئورو آلکیل - (E) سینامیک اسید با استفاده از تراکم	
۱۵.....	پرکین	
۱۶.....	تراکم کلایزن	۲-۶-۱
۱۶.....	• مکانیسم	
۱۸.....	• کلایزن متقاطع	
۲۰.....	تراکم دیکمن	۳-۶-۱
۲۱.....	• مکانیسم	

## فصل دوم : تراکم نووناگل

۲۵.....	تعریف.....	۱-۲
۲۷.....	مکانیسم.....	۲-۲
۲۸.....	پیشرفت‌های واکنش نووناگل.....	۳-۲
۳۲.....	واکنش ذبنر.....	۴-۲

## فصل سوم : ملدram اسید

۳۵.....	ملدram اسید.....	۱-۳
۳۷.....	تراکم نووناگل بر روی ملدram اسید.....	۲-۳

## فصل چهارم : بخش تجربی

۴۱.....	مواد و دستگاه‌های به کار رفته در انجام واکنش‌ها.....	
۴۲.....	تهیه بنزوئین.....	
۴۲.....	تهیه بنزیل.....	
۴۳.....	تهیه ۴,۳-دی فنیل-۴-هیدروکسی-۲-سیکلو پنتن آن.....	
۴۴.....	تهیه ۴,۳-دی فنیل-۲-سیکلو پنتن-۴,۱-دی آل.....	
۴۴.....	تهیه ۴,۳-دی فنیل-۲-سیکلو پنتن آن.....	
۴۵.....	تهیه ملدram اسید.....	
۴۶.....	تهیه دی بنزال استون.....	
۴۷.....	تهیه بنزال استون.....	

- تهیه پارامتوکسی دی بنزال استون..... ۴۹
- ۱- واکنش ملدram اسید با کتون‌های غیر اشباع حلقوی..... ۴۹
- ۱-۱ استفاده از محلول سود متانولی..... ۵۰
- ۲-۱ استفاده از محلول سود در DMSO..... ۵۲
- ۳-۱ استفاده از آمینو اسید (L)- پرولین در DMSO..... ۵۳
- ۴-۱ استفاده از آمینو اسید (L)- پرولین در DMF..... ۵۴
- ۵-۱ استفاده از تری اتیل آمین به عنوان باز..... ۵۵
- ۶-۱ استفاده از پی‌پریدین به عنوان باز..... ۵۶
- ۷-۱ استفاده از دستگاه دین استاک..... ۵۶
- ۸-۱ استفاده از  $TiCl_4$  به عنوان کاتالیزگر..... ۵۷
- ۲- واکنش ملدram اسید با کتون‌های غیر اشباع خطی..... ۵۸
- طریقه خشک کردن تترا هیدرو فوران..... ۵۸
- تراکم نووناگل ملدram اسید با چند کتون مزدوج غیر حلقوی در حضور  $TiCl_4$  (روش عمومی)..... ۵۹
- ۱-۲ واکنش با بنزوفنون: تهیه ۲,۲- دی متیل-۵- (دی فنیل متیلن)-۳,۱- دی آکسان-۶,۴- دی آن (ترکیب شماره ۱)..... ۶۱
- ۲-۲ واکنش با بنزال استون: تهیه ۲,۲- دی متیل-۵- [۱- متیل- (E)-۳- فنیل پروپ-۲- این-۱- ایلیدن]-۳,۱- دی آکسان-۶,۴- دی آن (ترکیب شماره ۲)..... ۶۲
- ۳-۲ واکنش با دی بنزال استون: تهیه ۲,۲- دی متیل-۵- بیس [ (E)-۲- فنیل اتیل] متیلن-۳,۱- دی آکسان-۶,۴- دی آن (ترکیب شماره ۳)..... ۶۳



تهیه ۲،۲-دی متیل-۵- [E]-۳-اکسو-۵،۱-دی فنیل پنت-۴-انیل]-۳،۱-دی اُکسان-۶،۴- دی آن (ترکیب شماره ۴).....	۶۴
واکنش با پارا متوکسی دی بنزال استون ( ترکیب شماره ۵).....	۶۵
۴-۲- هیدرولیز ترکیب شماره ۲: تهیه ۲- [ ۱- متیل- (E)-۳- فنیل پروپ-۲- ان- ۱- ایلیدن]- مالونیک اسید ( ترکیب شماره ۶).....	۶۸
ب- کاهش ترکیب شماره ۲ با استفاده از $LiAlH_4$ : تهیه ۲- [ ۱- متیل- (E)-۳- فنیل پروپ-۲- ان- ۱- ایلیدن]- پروپان-۳،۱- دی آل ( ترکیب شماره ۷).....	۶۹
فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری.....	۷۲
داده‌های طیف سنجی.....	۹۵
مراجع.....	۱۲۸
Abstract.....	۱۳۴

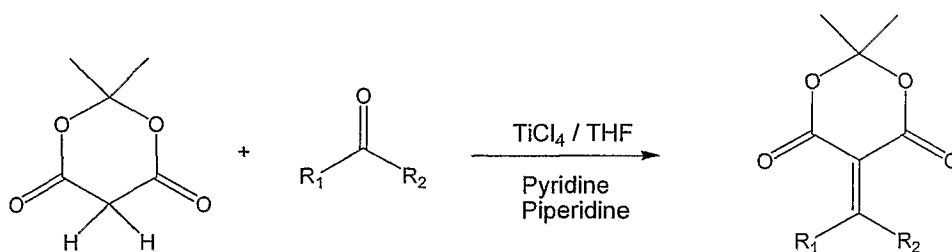
## چکیده:

واکنش نووناگل شکل خاصی از تراکم آلدولی است که در آن یک ترکیب متیلنی با هیدروژن فعال با یک ترکیب کربونیل دار وارد واکنش می‌شود. این واکنش معمولاً در حضور یک باز ضعیف مانند پیریدین یا آمین‌های نوع دوم، انجام می‌شود. تراکم نووناگل یک روش مهم و کاربردی در تشکیل پیوند کربن-کربن است.

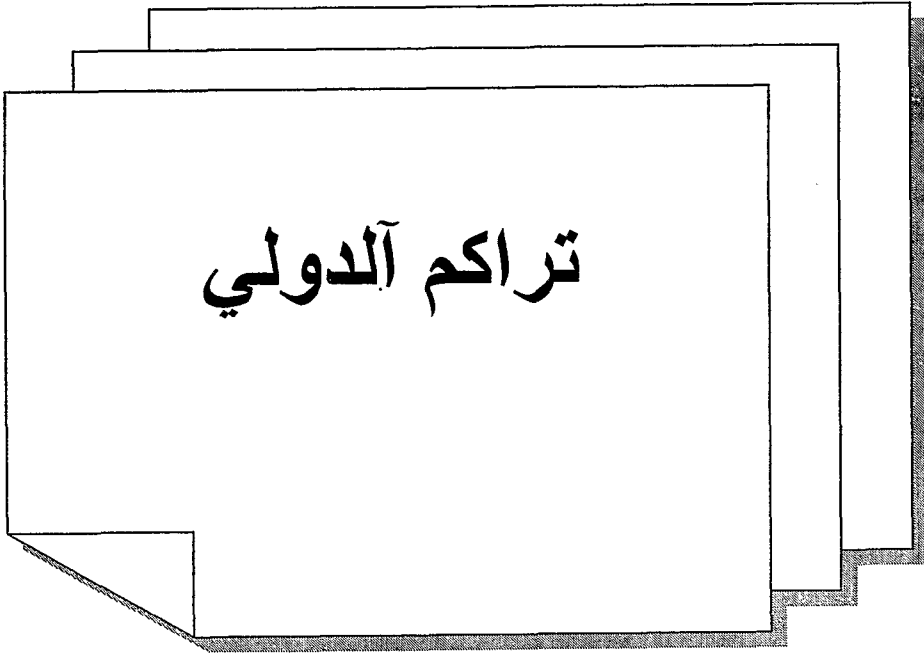
واکنش نووناگل ملدرام اسید با آلدئیدهای آروماتیک و هتروآروماتیک به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. اما در مورد واکنش ملدرام اسید با کتون‌ها گزارش‌های اندکی در دست است. در این پروژه واکنش ملدرام اسید با کتون‌های غیراشباع حلقوی و غیرحلقوی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج متنوعی از انجام این واکنش به دست آمد.

واکنش با کتون‌های غیر اشباع حلقوی بی‌نتیجه ماند. اما کتون‌های غیر اشباع خطی در حضور کاتالیزگر  $TiCl_4$  در دمای اتاق وارد واکنش شدند. نقش این کاتالیزگر فعال سازی گروه کربونیل کتون‌ها است.

تفاوت کار انجام شده در این پروژه به کارگیری دو باز پیریدین و پی‌پیریدین به طور همزمان است. در واکنش بعضی از کتون‌ها، واکنش افزایشی مایکل نیز به چشم می‌خورد.



# فصل اول



تراكم آدولي

## تراکم آلدولی

(۱-۱) مقدمه:

تراکم آلدولی یکی از واکنش‌های مهم و اساسی در سنتز ترکیب‌های آلی است [۴-۱]. اهمیت این واکنش در تشکیل پیوند ساده کربن-کربن است. در شیمی آلی برای تشکیل پیوند کربن - کربن سه واکنش بنیادی وجود دارد که عبارتند از:

واکنش آلدولی شدن<sup>۱</sup> - واکنش ویتینگ<sup>۲</sup> - واکنش دیلز-آلدر<sup>۳</sup>

واکنش آلدولی شدن برای نخستین بار در سال ۱۸۷۲ توسط چارلز آلف وورتز<sup>۴</sup> و الکساندر برودین<sup>۵</sup> انجام شد [۵]. پس از آن تراکم آلدولی به طور گسترده‌ای در سنتز مورد استفاده قرار گرفت. به عنوان مثال در واکنش حلقه زایی رابینسون<sup>۶</sup> طی یک واکنش آلدولی شدن حلقه شش‌تایی تشکیل می‌شود [۸-۶].

امروزه در سنتز بسیاری از ترکیب‌های شیمیایی، بیولوژیکی و دارویی آلدولی شدن به عنوان یکی از مراحل اصلی سنتز دیده می‌شود. در سیستم‌های بیولوژیکی، آنزیمی که برای کاتالیز کردن این واکنش به کار می‌رود آلدولاز<sup>۷</sup> نام دارد. واکنش‌های آلدولی شدن می‌توانند در مقیاس‌های صنعتی انجام شوند و یا در مقیاس‌های بسیار کم در پزشکی و داروسازی به کار گرفته شوند [۹]. این واکنش به صورت کلاسیک در محیط اسیدی یا بازی انجام می‌شود [۱۰-۱۱]. اما در سال‌های اخیر

---

1. Aldol Condensation  
2. Wittig Reaction  
3. Diels-Alder Reaction  
4. Charles Aolphe Wurts

5. Alexander Borodin  
6. Robinson Annulation  
7. Aldolase

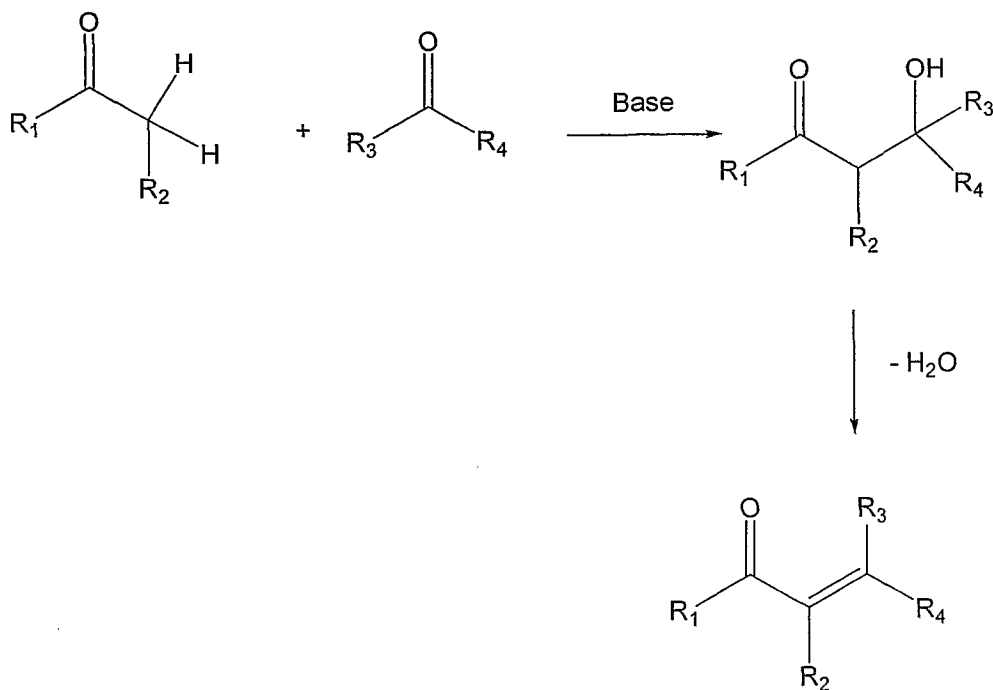
گزارش‌هایی از انجام واکنش آلدولی شدن بر روی بسترهای معدنی مانند آلومینای خنثی و یا آلومینای بازی نیز ارائه شده است [۱۲].

### (۲-۱) تعریف:

تراکم آلدولی واکنش بین یک یون انولات با یک ترکیب کربونیل دار است که تشکیل  $\beta$ -هیدروکسی-آلدئید (کتون) را می‌دهد که به آن آلدول نیز می‌گویند [۱۶-۱۳].

### Aldol (Aldehyde + Alcohol)

ترکیب  $\beta$ -هیدروکسی آلدئید (کتون) یک واحد مولکولی بنیادی در ساختار بسیاری از ترکیب‌های دارویی و بیولوژیکی است. آلدول حاصل معمولاً در محیط واکنش آب از دست داده، یک ترکیب  $\beta,\alpha$ -غیر اشباع یا انون (Enone) تشکیل می‌دهد.

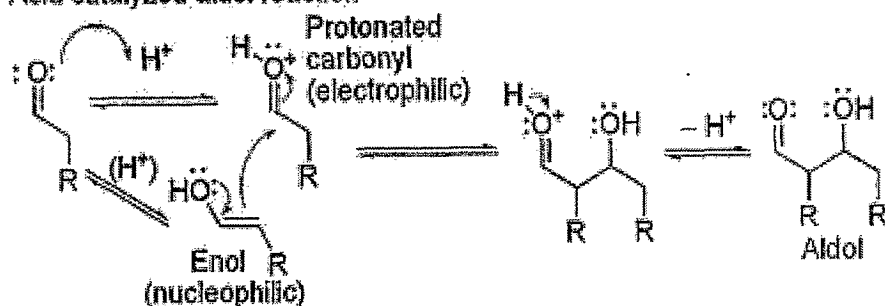


نیروی جلوبرنده در واکنش آلدولی شدن، تشکیل ترکیب پایدار  $\beta,\alpha$ -غیر اشباع است.

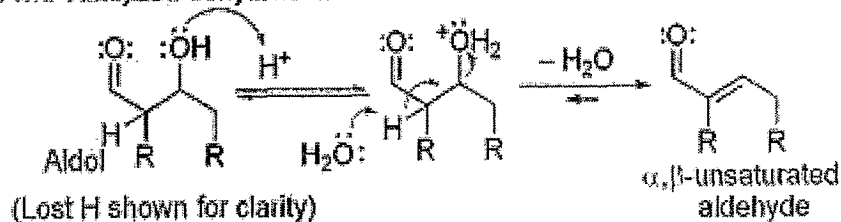
## (۳-۱) مکانیسم آلدولی شدن :

اگر یک آلدئید یا کتون به یک انول یا یون انولات تبدیل شود، از طریق کربن  $\alpha$  خود به عنوان یک هسته دوست عمل خواهد کرد. بنابراین قادر خواهد بود به یک الکترون دوست ( یک گروه کربونیل یا یک کربونیل پروتونه شده) حمله کرده و یک آلدول تولید کند. این واکنش در شرایط اسیدی از طریق تشکیل انول ( شکل شماره ۱ ) و در محیط بازی از طریق تشکیل یون انولات ( شکل شماره ۲ ) پیش می‌رود.

## Acid catalyzed aldol reaction

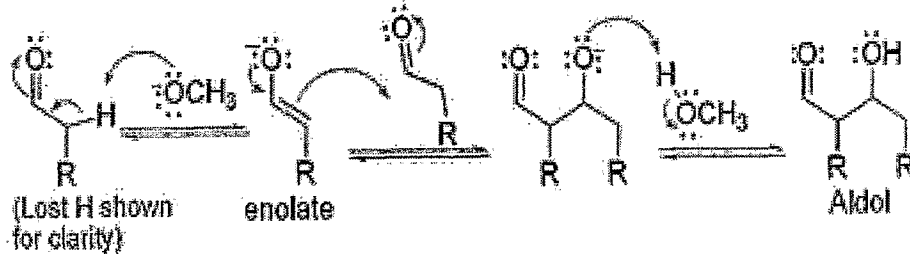


## Acid catalyzed dehydration

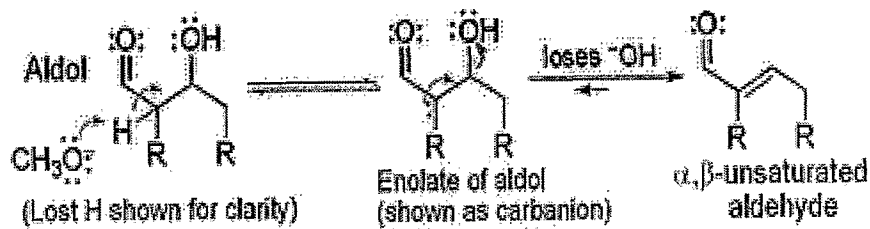


شکل شماره (۱)

Base catalyzed aldol reaction (shown using  $^-OCH_3$  as base)



Base catalyzed dehydration (sometimes written as a single step)

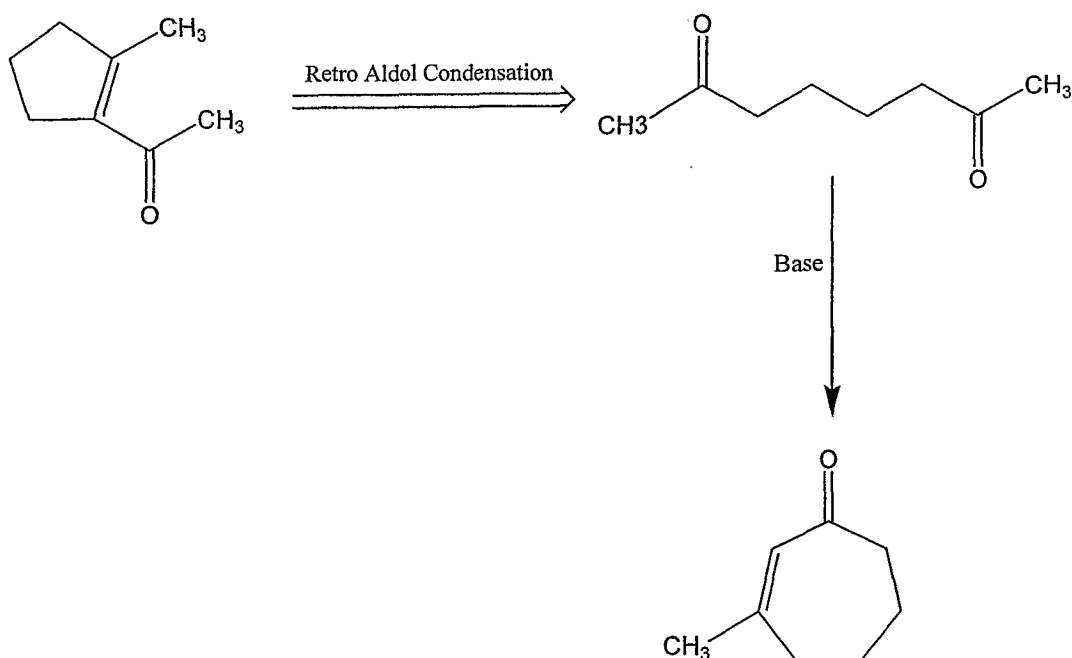


شکل شماره (۲)

بررسی‌ها نشان داده است که محیط اسیدی یا بازی بر روی بازده واکنش اثر محسوسی ندارند. اما ثابت شده است که آلدئیدها سریعتر از کتون‌ها در این تراکم شرکت می‌کنند و بازده بالاتری هم دارند زیرا محصول  $\beta$ -هیدروکسی آلدئید مزاحمت فضایی کمتری نسبت به محصول مشابه کتون‌ها دارد.

باید توجه داشت که تمام مراحل واکنش آلدولی شدن، چه در محیط اسیدی و چه در محیط بازی برگشت‌پذیر می‌باشد. محصول آلدول در کتون‌ها به راحتی در واکنش برگشت شرکت کرده و به سمت تشکیل مواد اولیه برمی‌گردد.

البته گاهی نیز از واکنش معکوس آلدولی شدن ( Retro Aldol Condensation ) در سنتز ترکیب‌های آلی استفاده می‌شود.



در این واکنش ابتدا واکنش آلدولی شدن معکوس و سپس تراکم آلدولی درون مولکولی رخ می‌دهد.

#### (۴-۱) آلدولی شدن متقاطع<sup>۸</sup>:

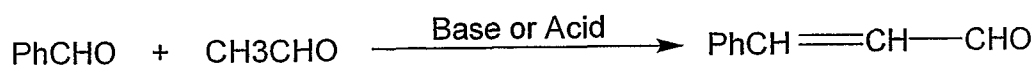
به طور معمول در تراکم آلدولی دو مولکول از یک آلدئید یا یک کتون واکنش می‌دهند تا یک دایمر تشکیل شود. در صورتی که دو مولکول متفاوت متراکم شوند، آلدولی شدن متقاطع رخ می‌دهد [۱۷-۲۷].



در آلدولی شدن متقاطع مخلوطی از فرآورده‌ها به دست می‌آید به طوری که در شرایط معمولی بین ۴ تا ۸ محصول تشکیل می‌شود. چنین شرایطی در یک فرایند سنتز مناسب نیست، زیرا تعدد محصول‌ها همیشه مشکل جداسازی را به همراه دارد. برای انجام یک واکنش آلدولی شدن متقاطع تک محصولی، باید یکی از مواد اولیه فاقد پروتون  $\alpha$  باشد تا قابلیت تشکیل انول یا یون انولات رانداشته باشد. مولکول دوم، ترکیبی با پروتون  $\alpha$  فعال است که به آسانی انول یا انولات تشکیل می‌دهد.

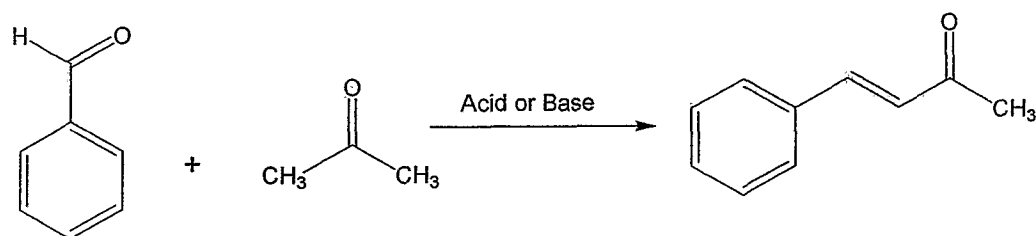
انواع واکنش‌های آلدولی شدن متقاطع را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

۱- واکنش بین دو آلدئید متفاوت : چنانچه یکی از آلدئیدها فاقد پروتون  $\alpha$  باشد، آلدولی شدن متقاطع تنها یک محصول خواهد داشت. (مانند آریل آلدئیدها)



۲- واکنش بین دو کتون متفاوت : اگر یکی از کتون‌ها فاقد پروتون  $\alpha$  باشد (مانند بنزوفنون) دو محصول تشکیل می‌شود. چون تعداد کتون‌هایی که فاقد پروتون  $\alpha$  هستند بسیار کم است، گزارش‌های اندکی از این نوع واکنش در دست است.

۳- واکنش بین یک آلدئید و یک کتون : اگر آلدئید فاقد پروتون  $\alpha$  و کتون دارای پروتون  $\alpha$  باشد، این واکنش به خوبی پیش می‌رود. اگر آلدئید هم پروتون  $\alpha$  داشته باشد باز هم کربن  $\alpha$  کتون به گروه کربونیل آلدئید افزوده می‌شود، زیرا فعالیت گروه کربونیل در آلدئیدها چند برابر کتون‌ها است.



واکنش آلدولی شدن متقاطع را واکنش کلایزن- اسمیت<sup>۹</sup> نیز می‌نامند [۲۸]. رینر لودویگ کلایزن<sup>۱۰</sup> و اسمیت<sup>۱۱</sup> جداگانه در سالهای ۱۹۸۰ و ۱۹۸۱ بر روی این واکنش کار کردند.

تراکم آلدولی متقاطع بین آلدئیدهای آروماتیک و کتون‌های حلقوی یک روش سنتزی مهم برای تشکیل ترکیب‌های  $\alpha,\alpha$ -سیکلوآلکانون‌ها است که در تهیه عطر، مواد دارویی و ترکیب‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و در کشاورزی کاربرد فراوان دارد [۲۹].

#### (۵-۱) پیشرفت‌های انجام شده در تراکم آلدولی:

تراکم آلدولی به طور کلاسیک در محیط اسیدی یا قلیایی انجام می‌شود. اما برای انجام تراکم آلدولی متقاطع استفاده از چنین محیطی سبب بروز مشکلاتی از قبیل انجام واکنش‌های جانبی مانند خود تراکمی می‌شود که در نهایت بازده این واکنش‌ها را کاهش می‌دهد. در سال‌های اخیر گزارش‌هایی از کاربرد کمپلکس‌های مختلف از کاتیون‌های فلزات دو ظرفیتی از قبیل  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$  به عنوان کاتالیزگر در تراکم آلدولی ارائه شده است [۳۰].

9. Claisen-Schmidt Reaction  
10. Rainer Ludwig Claisen  
11. J.G.Schmidt

کاتالیزگرهای دیگری نیز از قبیل بیس (پارا- اتوکسی فنیل) تلوراکسید [31] (BOMPTO) ,  
 [32]  $TiCl_3 (SO_3CF_3)$  , [33]  $KF-Al_2O_3$  , [34]  $FeCl_3$  , برای افزایش بازده واکنش آلدولی  
 شدن متقاطع به کار رفته‌اند. در حضور چنین کاتالیزگرهایی استفاده از دماهای بالا ضروری است و  
 به علاوه جداسازی کاتالیزگر از محصول نیز اغلب دشوار خواهد بود.

در چند سال گذشته سعی در کاربرد کاتالیزگرهایی شده است که جداسازی آنها از فرآورده به  
 آسانی انجام شود. کاتالیزگرهایی از قبیل روتنیم کلرید انیدر [35] , ایندیم تری کلرید [36] ,  
 سیلیکا سولفوریک اسید [37] و لانتانیم تریفلات‌ها [38] به کار رفته‌اند. استفاده از این کاتالیزگرها  
 بازده واکنش آلدولی شدن متقاطع را به میزان چشمگیری افزایش می‌دهد. اما مشکل استفاده از  
 دماهای بالا در مورد این کاتالیزگرها نیز , همچنان حل نشده باقی مانده است.

استفاده از آب به عنوان حلال در واکنش‌های شیمیایی نخستین بار توسط برسلو<sup>۱۲</sup> در دهه ۱۹۸۰  
 به کار گرفته شد [39]. او نشان داد که اثرهای هیدروفوبیک (آبگریزی) به میزان زیادی سرعت  
 واکنش‌های آلی را افزایش می‌دهد. تنها مشکل برسلو نامحلول بودن و یا حلالیت کم ترکیب‌های  
 آلی در آب بود. این امر سبب توقف مطالعه وی در این زمینه شد. اما در سال‌های اخیر حذف حلال  
 از واکنش‌ها و استفاده از آب مجدداً توجه شیمی‌دانان را به خود جلب کرده است [40-41].

ویژگی آب در مقایسه با سایر حلال‌ها ارزان و بی‌خطر (غیر قابل اشتعال) بودن آن است. مهم‌تر از  
 همه این که آب برای انسان سمی نیست و برای محیط زیست آلودگی در بر ندارد و از این نظر  
 استفاده از آب به عنوان حلال , همسو با اهداف شیمی سبز خواهد بود [42-44]. اما مشکل  
 استفاده از آب به عنوان حلال همچنان عدم انحلال‌پذیری ترکیب‌های آلی در آب است.

پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بسیار جوان بوده و مربوط به چند سال اخیر می‌باشد. گزارشی از کاربرد سورفاکتنت‌های محلول در آب برای حل مشکل نامحلول بودن ترکیب‌های آلی در آب در سال ۲۰۰۵ ارائه شد [۴۵]. در این روش‌ها بدون استفاده از حلال‌های آلی و کاتالیزگرهای گران قیمت، واکنش در محیط آبی و در دمای اتاق با بازده بالا انجام می‌شود. از این روش برای انجام واکنش‌های تراکمی مانند آلدولی شدن متقاطع کلایزن و نووناگل استفاده شده است.

### (۱-۶) انواع تراکم آلدولی :

تعداد زیادی از واکنش‌های تراکمی در شیمی آلی شکل ویژه‌ای از واکنش آلدولی شدن هستند. واکنش‌هایی از قبیل تراکم پرکین- تراکم دیکمن- تراکم کلایزن- تراکم دینر و تراکم نووناگل، شکل‌های متفاوتی از واکنش آلدولی شدن هستند.

در نگاه اول این واکنش‌ها متفاوت به نظر می‌رسند، اما یک بررسی دقیق‌تر روی این واکنش‌ها نشان می‌دهد که در تمام آنها مانند تراکم آلدولی یک کربانیون به یک گروه کربونیل حمله می‌کند. تشکیل کربانیون نیز در این واکنش‌ها مشابه است و با جذب پروتون  $\alpha$  به وسیله یک باز انجام می‌شود. در هر دسته از این واکنش‌ها از بازهای مختلفی مانند  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOEt}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  و آمین‌ها استفاده می‌شود. ترکیب کربونیل‌دار که در مجاورت باز پروتون  $\alpha$  از دست می‌دهد، آلدئید، کتون، انیدرید، و ... است.

با وجود تمام تفاوت‌های ظاهری، شیمی این واکنش‌ها شباهت زیادی به تراکم آلدولی دارد.

در ادامه به طور مختصر این واکنش‌ها بررسی می‌شوند.