

۱۳۸۷.۱



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی آلی

عنوان پایان نامه:

سنتز مشتقات جدید ۵- آریلوکسی تترازول ها و تلاش برای کربوکسیلاسیون
ترکیبات آروماتیک غنی از الکترون با استفاده از ۲- متیل کربوکسیلات - ۵-
(۴- نیترو فنوکسی) تترازول

پژوهشگر:

نگار امیدخواه

۱۳۸۹ / ۴ / ۸

استاد راهنما: دکتر نادر نوروزی

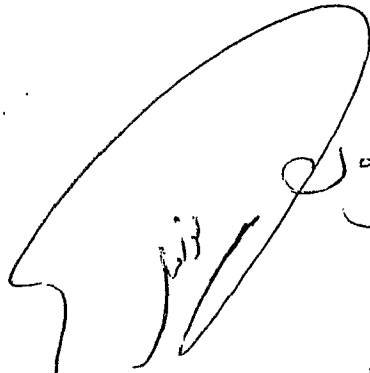
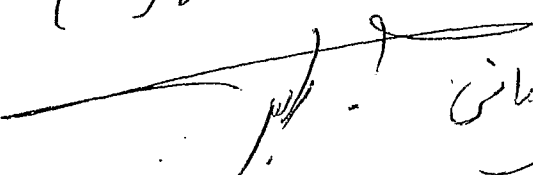
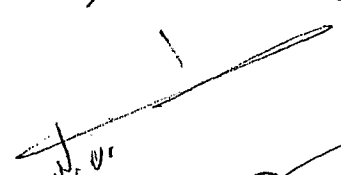
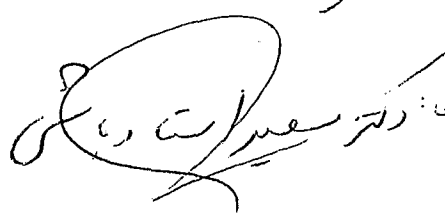
استاد راهنما:

دکتر نادر نوروزی پسیان

۱۳۸۷۰۱

۱۳۸۸

پاجان ناھه . نگار امیر خواہ جہ تاریخ : ۱۳۰۸ / ۱۱ / ۸۸ شماره : ۹۸۵ - ۲ مورد پذیرش هیات محترمہ
داوران جارتیہ ۲۰۰۰ و نعدہ ۲۰۰۰ قرار گرفت .

- ۱- استاد راجنما و رئیس هیئت داوران :  ناز نوروزی
- ۲- استاد بشاور : —
- ۳- داور خارجی :  میکر سو و محمد سر برادمانی
- ۴- داور داخلی :  دکتر بزار زینی زلسه
- ۵- نماینده تحصیلات تکمیلی :  دکتر سعیدت رحمانی

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم، آنان که توانشان رفت تا به توانایی برسم و راستی قائمتم در شکستگی قاتلشان تجلی یافت.

تقدیم به:

خواهر عزیز و برادران عزیزم، همه آنچه خداوند بهترین می داند در دنیا و آخرت، تقدیم آنان باد.

تقدیر و شکر:

حمد و سپاس خداوند عزوجل را که هر نعمتی، هر فایده و برکتی، هر خلقت موزون، شگرف و عجیبی، همه تعلق به ذات پاک او دارد، خدایی که پیش از هر چیزی است که او را نخستین انکارند و پس از هر چیزی است که او را آخرین انکارند.

از خانواده عزیزم، به خاطر تمام محظرات زندگی پاسکنداری می‌نمایم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر نوروزی که در تمام مدت کار پیمان نامه، با تلاشی محنتی پذیر یاری دهنده من بودند و فراوان از ایشان آموختم بسیار سپاسگزارم، آرزوی سلامتی و موفقیت‌های روز افزون برای ایشان دارم.

از مسئولان محترم آزمایشگاه شیمی آلی، خانم محمدزاده و آقای ارکاک به خاطر همکاری و مساعدتشان شکر می‌نمایم.

از آقای قویدل، مسئول NMR که در طی این دوره زحمات بسیاری را متقبل شدند شکر می‌نمایم.

و در نهایت صیانه از دوستان و همکلاسی‌های عزیز شکر می‌کنم و آرزوی روزیایی سرشار از شادی برایشان می‌کنم.

«فهرست مطالب»

صفحه	عنوان
۱.....	چکیده
(۱) مقدمه	
۲.....	۱-۱) توتومریزه شدن تترازول ها.....
۳.....	۲-۱) دیمرهاى تترازول.....
۴.....	۳-۱) رفتار دسموتروپی در تترازول ها.....
۴.....	۴-۱) خواص اسیدی تترازول ها.....
۷.....	۵-۱) تعادل ایزومری در تترازول ها.....
۹.....	۶-۱) خاصیت کاتالیزوری تترازول ها.....
۱۲.....	۷-۱) بررسی روش های سنتز تترازول ها.....
	۸-۱) دکربوکسیله شدن ۲- متوکسی کربونیل -۵- (۴'- نیتروفنوکسی) تترازول (۹۲) در حضور ۱، ۳، ۵- تری
۲۲.....	متوکسی بنزن (۹۱) و آلومینیم کلرید ($AlCl_3$) تحت شرایط بدون حلال.....
۲۵.....	۹-۱) اهمیت بیولوژیکی تترازول ها.....
۳۰.....	۱۰-۱) اهمیت صنعتی تترازول ها.....
(۲) بخش تجربی	
۳۴.....	۱-۲) مواد و دستگاه ها.....
۳۵.....	۲-۲) تهیه سیانوژن برومید.....
۳۵.....	۳-۲) سنتز ۵- آریلوکسی تترازول ها.....
۳۵.....	۳-۲-الف: تهیه فنیل سیانات.....
۳۵.....	۳-۲-ب: واکنش فنیل سیانات با سدیم آزید [سنتز ۵- فنوکسی- H -۱ تترازول (۱۲۸)].....
۳۶.....	۳-۲-۱) سنتز ۵- (۳ و ۴- دی متیل فنوکسی) - H -۱ تترازول (۱۲۹).....
۳۷.....	۳-۲-۲) سنتز ۵- (۲ و ۶- دی متیل فنوکسی) - H -۱ تترازول (۱۳۰).....

۲-۳-۱) واکنش سیانوژن برومید با بیس فنول [سنتز ترکیب جدید ۴- 1H -تترازول-۵-ایلوکسی] بی فنیل ۴-ال

۴۷..... [(۱۳۱)]

۲-۳-۱-الف سنتز ۴-سیاناتو بی فنیل ۴-ال (۱۴۳)..... ۳۷

۲-۳-۱-ب واکنش ۴-سیاناتو بی فنیل ۴-ال (۱۴۳) با سدیم آزید [سنتز ۴- 1H -تترازول-۵-ایلوکسی]

بی فنیل ۴-ال (۱۳۱)..... ۳۸

۲-۳-۲) واکنش سیانوژن برومید با بیس فنول [سنتز ۴-هیدروکسی بی فنیل ۴-ایل] کربن ایمیدات (۱۳۲)..... ۳۸

۲-۳-۴) سنتز ۵- (۶ و ۲-دی متوکسی فنوکسی)- 1H -تترازول (۱۳۳)..... ۳۹

۲-۳-۵) سنتز ۵- (۶ و ۲-دی ترسیو بوتیل فنوکسی)- 1H -تترازول..... ۴۰

۲-۴) واکنش ۵- (۶ و ۲-دی متوکسی فنوکسی) - 1H -تترازول (۱۳۳) با DMSO در حضور استیک انیدرید [سنتز

ترکیب جدید ۲-متیل سولفانیل متیل-۵- (۶ و ۲-دی متوکسی فنوکسی) تترازول (۱۳۴)]..... ۴۰

۲-۵) سنتز ۵- (۴-نیترو فنوکسی) - 1H -تترازول (۱۳۵)..... ۴۰

۲-۶) واکنش ۵- (۴-نیترو فنوکسی)- 1H -تترازول (۱۳۵) با متیل کلروفرمات [سنتز ۲-متوکسی کربونیل-۵-۴-

نیتروفنوکسی] تترازول (۹۲)..... ۴۱

۲-۷) دکربوکسیله شدن ۲-متوکسی کربونیل-۵- (۴-نیترو فنوکسی) تترازول (۹۲) در حضور ترکیبات آروماتیک

غنی از الکترون و آلومینیوم کلرید..... ۴۲

۲-۷-۱) دکربوکسیله شدن ۲-متوکسی کربونیل-۵- (۴-نیترو فنوکسی) تترازول (۹۲) در حضور ۱ و ۳ دی متوکسی

بنزن و آلومینیوم کلرید..... ۴۳

۲-۷-۲) دکربوکسیله شدن ۲-متوکسی کربونیل-۵- (۴-نیترو فنوکسی) تترازول (۹۲) در حضور ۱ و ۴ دی متوکسی

بنزن و آلومینیوم کلرید..... ۴۳

۲-۸) ۱-متیل-۵- (۴-نیترو فنوکسی) تترازول (۱۳۷)..... ۴۳

۳) بحث و بررسی

۳-۱) سنتز ۵-آریلوکسی تترازول..... ۴۴

۳-۱-۱) سنتز ۵-فنوکسی تترازول (۱۲۸)..... ۴۴

۳-۱-۲) سنتز ۵- (۳ و ۴-دی متیل فنوکسی)- 1H -تترازول (۱۲۹)..... ۴۵

- ۳-۱-۳) سنتز ۵- (۲ و ۶- دی متیل فنوکسی) - H - ترازول (۱۳۰) ۴۶
- ۳-۱-۴) واکنش سیانوژن برومید با بیس فنول [سنتز ترکیب جدید ۴- (H - ترازول - ۵ - ایلوکسی) بی فنیل - ۴
- ۴۷..... [ال (۱۳۱)]
- ۳-۱-۴) واکنش سیانوژن برومید با بیس فنول [سنتز ۴- هیدروکسی بی فنیل -۴- ایل) کربن ایمیدات (۱۳۲)] ۴۹
- ۳-۱-۵) سنتز ۵- (۶ و ۲- دی متوکسی فنوکسی) - H - ترازول (۱۳۳) ۵۱
- ۳-۱-۲) متیل سولفانیل متیلاسیون ۵- (۲ و ۶- دی متوکسی فنوکسی) ترازول با استفاده از DMSO در حضور
- استیک انیدرید [سنتز ترکیب جدید ۲- متیل سولفانیل متیل-۵- (۶ و ۲- دی متوکسی فنوکسی) ترازول (۱۳۴)] ۵۲
- ۳-۲-۲) مکانیسم مربوط به متیل سولفانیل متیلاسیون ۵- (۲ و ۶- دی متوکسی فنوکسی) ترازول با استفاده از
- DMSO در حضور استیک انیدرید ۵۲
- ۳-۳) ساختار کریستالوگرافی ترکیب ۱۳۴ ۵۴
- شکل (۱-۳) دیاگرام ORTEP حاصل از CIF/ PLATON Check ترکیب ۱۳۴ ۵۶
- شکل (۲-۳) دیاگرام درجه انباشتگی (Crystal packing) ترکیب ۱۳۴ ۵۷
- ۳-۴) سنتز ۵- (۴- نیترو فنوکسی) - H - ترازول (۱۳۵) ۶۱
- ۳-۵) سنتز ۲- متوکسی کربونیل -۵- (۴- نیترو فنوکسی) ترازول (۹۲) ۶۰
- ۳-۶) دکربوکسیله شدن ۲- متوکسی کربونیل -۵- (۴- نیترو فنوکسی) ترازول (۹۲) در حضور ترکیبات آروماتیک غنی
- از الکترون (۱۴۷) و (۱۴۸) و آلومینیوم کلرید ۶۱
- ۳-۶-۱) ۱- متیل-۵- (۴- نیترو فنوکسی) ترازول (۱۳۷) ۶۲
- ۳-۶-۲) مخلوط ۱ و ۲- متیل-۵- (۴- نیترو فنوکسی) ترازول (۱۳۸) ۶۳
- ۳-۶-۳) مکانیسم تشکیل ترکیبات (۱۳۷) و (۱۳۸) ۶۳

ضمیمه X-ray

- جدول (۱) اطلاعات کریستالی ترکیب ۱۳۴ ۶۵
- جدول (۲) کوئوردیناسیون اتمی و پارامترهای جابجایی ایزوتروپیک ترکیب ۱۳۴ ۶۶
- جدول (۳) طول پیوندها بر حسب آنگستروم (\AA) ترکیب ۱۳۴ ۶۷
- جدول (۴) زوایای پیوندی ترکیب ۱۳۴ بر حسب درجه [$^{\circ}$] ۶۸

جدول (۵) پارامترهای جابجایی اتمی ترکیب ۱۳۴ ۶۹

جدول (۶) زوایای پیچش ترکیب ۱۳۴ ۷۰

جدول (۷) هندسه پیوند هیدروژنی بر حسب آنگسترم (\AA) ترکیب ۱۳۴ ۷۱

ضمیمه طیف ها ۷۲

مراجع ۹۲

چکیده

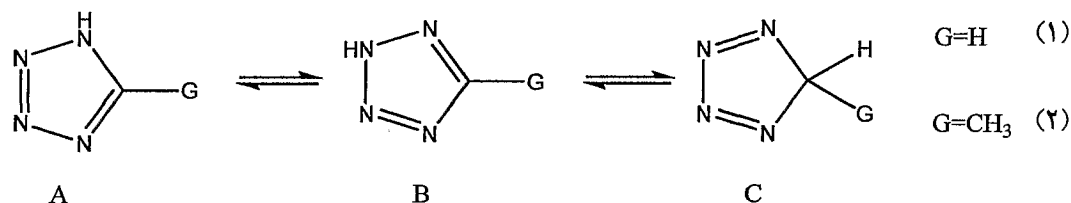
از واکنش فنول با سیانوژن برومید در حضور تری اتیل آمین، فنیل سیانات حاصل شده که در واکنش با سدیم آزید و سپس اسیدی کردن محیط با هیدروکلریک اسید غلیظ، ترکیب ۵- فنوکسی تترازول (۱۲۸) با بازده خوب بدست آمد. یکی از اهداف این پایان نامه سنتز ترکیبات تترازول جدید به صورت خالص بر اساس روش سنتزی مذکور بود.

در قسمت دوم پایان نامه، ۵- (۶ و ۲- دی متوکسی فنوکسی) - $1H$ - تترازول (۱۳۳) با DMSO در استیک انیدرید واکنش داده شد و ترکیب جدید ۵- (۶ و ۲- دی متوکسی فنوکسی) - 2 - متیل - سولفانیل متیل - $2H$ - تترازول (۱۳۴) به صورت کریستال بدست آمد که ساختارش بوسیله تکنیک های طیف سنجی IR، 1H -NMR، ^{13}C -NMR و کریستالوگرافی X-ray توصیف شده است.

در قسمت سوم پایان نامه، ۲- متوکسی کربونیل-۵- (۴- نیتروفنوکسی) تترازول (۹۲) سنتز شد و دکربوکسیلاسیون این ترکیب در حضور ترکیبات آروماتیک غنی از الکترون در فاز جامد بررسی شد.

۱-۱- توتومریزه شدن تترازول ها

یک حلقه تترازول، حلقه پنج تایی هتروسیکل آروماتیک می باشد که فرم های توتومری ممکن برای آن در طرح ۱-۱ نشان داده شده است. توتومری (C) هرگز شناسایی نشده است [۴-۱].



طرح ۱-۱

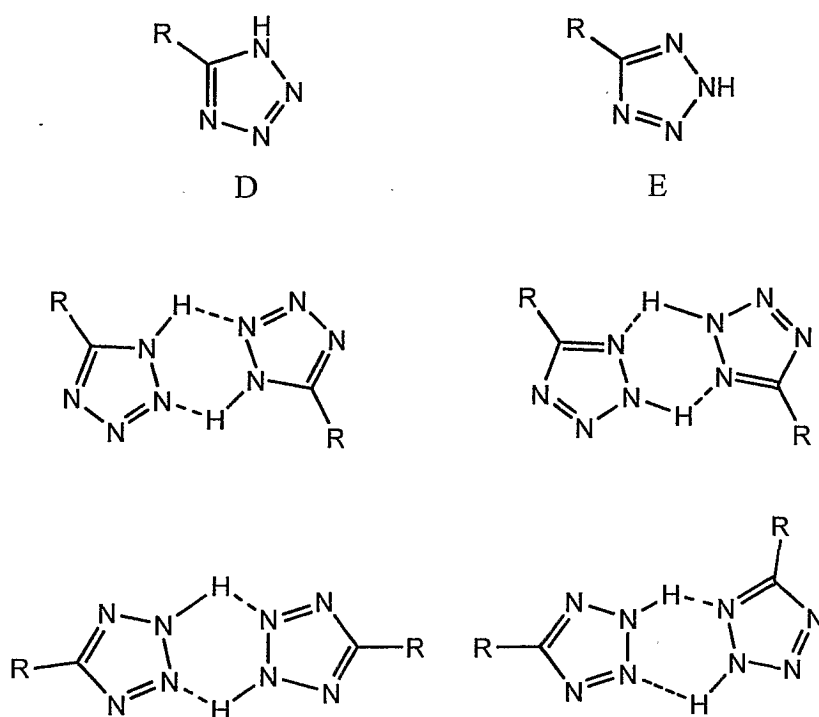
روش های مختلف طیف سنجی از جمله ¹H-NMR و ¹⁵N-NMR نشان داده اند که تعادل های توتومری بین فرم (A) و (B) سریع بوده و عملاً جداسازی آنها مشکل می باشد [۵]. مور^۱ و ویتاکر^۲ از روی داده های جابجایی شیمیایی نشان داده اند که در طرح ۱-۱ اگر G = H باشد فرم (A) حالت عمده می باشد [۶]. عموماً ۲H- تترازول نسبت به ۱H- تترازول حدود ۱-۳ کیلوکالری بر مول انرژی پایین تری دارد؛ در ترکیبات تترازول در حالت جامد، فرم توتومر ۱H- تترازول به علت داشتن پیوند هیدروژنی بین مولکولی نسبت به ۲H- تترازول پایداری بیشتری دارد ولی در حالت گازی پیوند هیدروژنی بین مولکولی وجود نداشته لذا توتومر ۲H- تترازول پایداری بیشتری نشان می دهد [۷-۱۰]. ۱H- تترازول دارای قطبیت بالایی است ($\mu_{Dioxan} = 5/11D$)، خصلت بازی بیشتری دارد و در حلال های رایج از قبیل آب، الکلها، THF و اتیل استات محلول است، به علت امکان پروتوناسیون، دپروتوناسیون و آلکیلاسیون در کنار واکنش های دیگر، خواص تترازول ها می تواند به طور قابل ملاحظه ای تغییر کند و منتج به مشتقات متعددی شود [۳].

۱. D. W. Moore

۲. A. G. Whittaker

۲-۱ دیمرهای تترازول

برهم کنش های بین مولکولی دیمرهای تترازول در فاز گاز با استفاده از Density functional theory مورد مطالعه قرار گرفته است. چهار دیمر حلقوی شامل یک دimer ۱H-۱H و سه دimer ۲H-۲H مورد بررسی قرار گرفت (طرح ۲-۱).



طرح ۲-۱

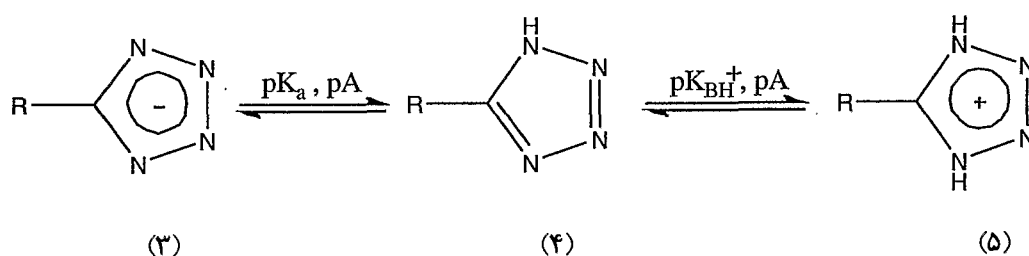
انرژی برهم کنش دیمرهای تترازول مختلف نشان می دهد که دیمرهای ۱H-۱H، پایدارترین دیمرها هستند. حضور استخلاف در موقعیت ۵ حلقه تترازول، قدرت پیوند هیدروژنی را تحت تأثیر قرار می دهد به طوری که با رفتن از استخلاف های الکترون کشنده به استخلاف های الکترون دهنده، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می یابد [۱۱ و ۴].

۳-۱ رفتار دسموتروپی^۱ در تترازول ها

یکی از رفتارهای بسیار جالب در بعضی از تترازول ها، پدیده دسموتروپی است، دسموتروپی یک پدیده نادر است که طی آن ساختمان مولکولی در نتیجه چرخش و تعادلات تغییر نموده و در نتیجه ساختارهای مختلف تشکیل می شود، این پدیده با پدیده پلی مورفیسیم^۲ و یا آلوتروپیسیم^۳ تفاوت دارد و در واقع تبدیل توتومری محسوب می شود [۱۲].

۴-۱ خواص اسیدی تترازول ها

عامل تترازول (-CNεH) در خاصیت اسیدی ($pK_a = 5$) و در حلالیت به گروه کربوکسیلیک (-CO₂H) شبیه است و پایدارتر از عامل کربوکسیلیک می باشد، به همین علت بیشتر به جای عامل کربوکسیلیک در ترکیبات دارویی بکار می رود. استراوسکی^۴ و همکاران خواص اسیدی و بازی تعدادی از تترازول ها را مورد بررسی قرار داده اند [۱۷-۱۳] (طرح ۳-۱).



طرح ۳-۱

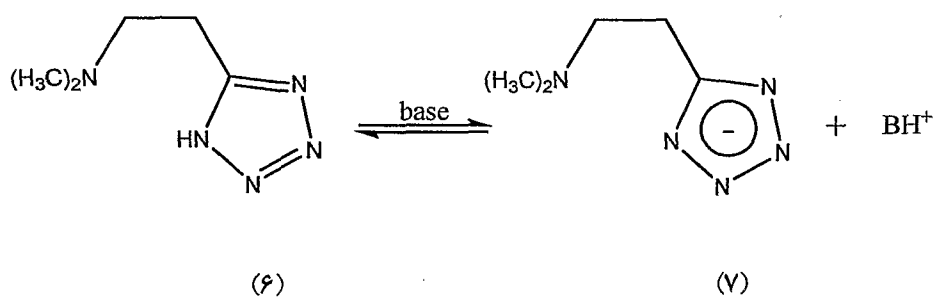
طرح ۳-۱ مطابق جدول ۱-۱ نشان می دهد که وجود استخلاف الکترون کشنده در موقعیت ۵ تترازول باعث افزایش قدرت اسیدی می گردد.

۱. Desmotropy
۲. Polymorphism
۳. Alotropy
۴. V. A Ostrovskii

R	pK _a	pK _{BH⁺}
CH ₃	۵/۵۶	-۱/۸۳
H	۴/۹۰	-۲/۶۸
Br	۲/۱۳	-۵/۲۰
CF ₃	۱/۱۴	-۷/۰
NO ₂	-۰/۸۲	-۹/۲۶
Ph	۴/۴۰	-۲/۲۸

جدول ۱-۱

تعادلهای اسید - باز ترکیب (۶) توسط نلسون^۱ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است آنها نشان داده اند که در آب در ۱۰/۷۷ = pH تعادل اسیدی به سوی تترازولید^۲ (۷) پیش می رود [۱۸] (طرح ۴-۱).

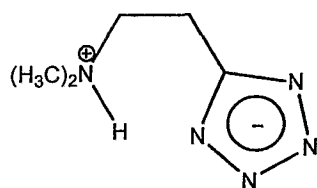


طرح ۴-۱

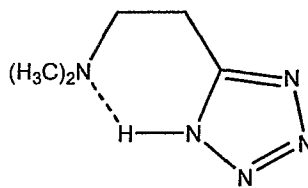
ترکیب (۶) فقط در حالت گازی یا در حلال غیر قطبی به صورت خنثی دیده می شود، این ترکیب در آب به صورت یون دو قطبی (۸) مشاهده می شود علت پایداری ترکیب (۶) در فاز گازی یا در حلال های غیرقطبی ایجاد پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین هیدروژن روی N-۱ در مولکول (۹) با اتم N-آمین نوع سوم در روی استخلاف می باشد [۱۹].

۱. J. H. Nelson

۲. Tetrazolide



(۸)



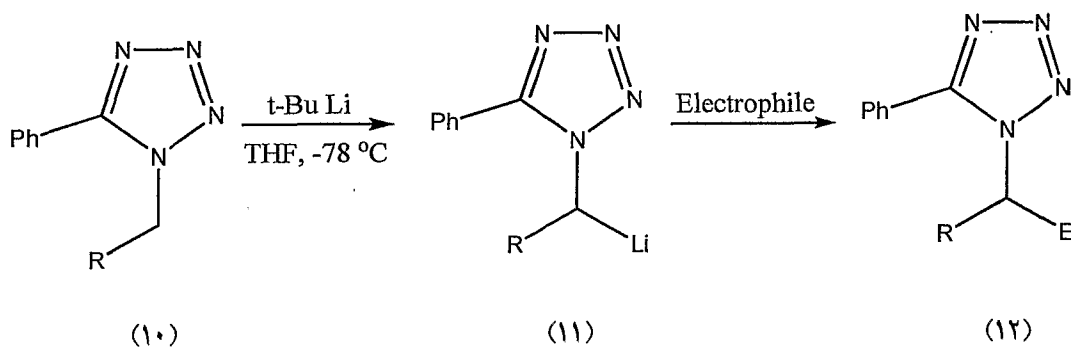
(۹)

تجزیه و تحلیل تکنیک پراش اشعه X نشان داده است که ترکیب (۶) در حالت بلوری به صورت یون دوقطبی (۸) وجود دارد

[۲۰].

تترازولهای با استخلاف آلکیل، کمی خصالت اسیدی داشته و N -آلکیل تترازول ها در حضور باز در شرایط سینتیکی به صورت

کربانیون واکنش نوکلئوفیلی روی الکتروفیل انجام می دهند [۲۱] (طرح ۵-۱).



(۱۰)

(۱۱)

(۱۲)

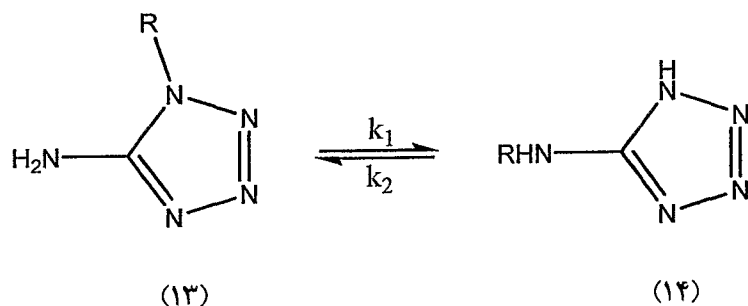
Electrophile = D_2O , Me_3SiCl , Me_2SO_4 , $ArCHO$

طرح ۵-۱

تترازول های حاوی استخلاف در موقعیت ۵ حلقه به اسیدهای تترازولی^۱ معروفند [۲۲-۲۵].

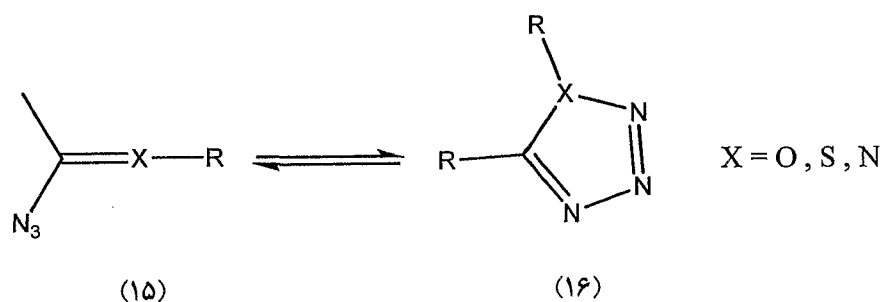
۵-۱ تعادل ایزومری در تترازول ها

ایزومری تعادلی آمینو تترازولهای استخلاف شده در موقعیت ۱ توسط هنری^۱ و فینیگان^۲ مورد بررسی قرار گرفته است. آنها گزارش نموده اند که ۵-آمینوتترازول های استخلاف شده در موقعیت ۱ و ۵-آمینوتترازول های استخلاف شده در روی آمین ناپایدار بوده و در حلال اتیلن گلیکول و یا در دمای ذوب $180 - 200^{\circ}\text{C}$ بدون اینکه بطور قابل ملاحظه ای تجزیه شوند، ایزومریزه می گردند و یک مخلوط تعادلی شامل هر دو ایزومر تشکیل می گردد [۲۶ و ۲۷] (طرح ۶-۱).



طرح ۶-۱

ایزومریزه شدن آزومتاین - تترازول نوع دیگری از ایزومریزه شده تعادلی تترازولهاست به طور کلی در مولکولهایی که در آنها یک گروه آزیدی به پیوند دوگانه متصل باشد، مولکول به دو ساختار حلقوی و غیر حلقوی مشاهده می شود (طرح ۷-۱).



طرح ۷-۱

۱. R. A. Henre

۲. W. G. Finnegan

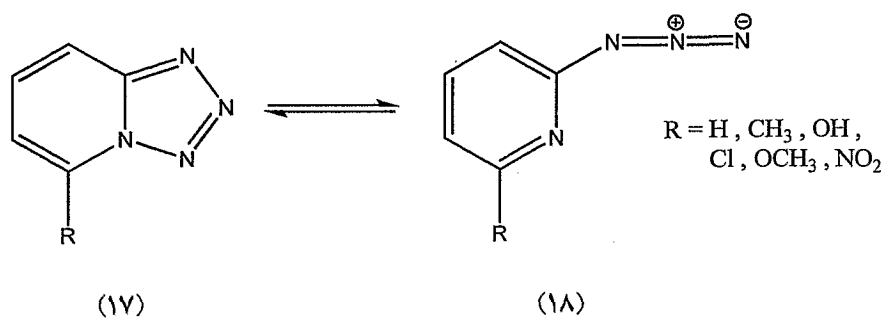
اگر $X = O$ باشد ساختار غیر حلقوی (۱۵) و اگر $X = S$ باشد ساختار حلقوی (۱۶) غالب خواهد بود ولی اگر $X = N$ باشد هردو ساختار ممکن است و در حالت کلی عوامل زیر تا حدودی مؤثر هستند:

الف- دما: باز شدن حلقه تترازول یک فرآیند گرماگیر است و در نتیجه، افزایش دما تعادل را به سمت تشکیل ساختار آزیدی (۱۵) پیش می برد.

ب- طبیعت گروههای R و R' : اصولاً وجود استخلاف الکترون کشنده در روی نیتروژن تترازول و استخلاف الکترون دهنده در موقعیت ۵ حلقه تترازول باعث تشکیل ساختار آزیدی می گردد، ولی برعکس اگر استخلاف الکترون کشنده در موقعیت ۵ و الکترون دهنده در روی اتم نیتروژن باشد بیشتر ساختار تترازول را مساعد می نماید [۲۸].

ج- سیستم حلال: به طور کلی تشکیل ساختار تترازول (۱۶) با حلال های قطبی و ساختار آزیدی (۱۵) با حلالهای غیرقطبی مطلوب است.

اخیراً دباغ و لووسکی^۱ تعادلهای تترازولهای آسیله شده در موقعیت ۱- و ۲- با ایمیدوئیل آزیدها و نیز در مورد اثر استخلاف های الکترون کشنده و الکترون دهنده در تعادلهای تترازول - آزید را به طور مفصل مورد بررسی قرار داده اند [۳۰ و ۲۹]. به عنوان مثال، در ایزومریسم تعادلی تترازولو [۱، ۵-a] پیریدین (۱۷) وجود استخلاف الکترون دهنده در موقعیت ۵ حلقه پیریدین و استخلاف الکترون کشنده در موقعیت ۸ آن باعث پایداری حلقه تترازول می گردد و وجود استخلاف الکترون کشنده در موقعیت ۵ و استخلاف الکترون دهنده در موقعیت ۸ حلقه پیریدین موجب پایداری آزید (۱۸) می گردد [۳۲ و ۳۱] (طرح ۸-۱).

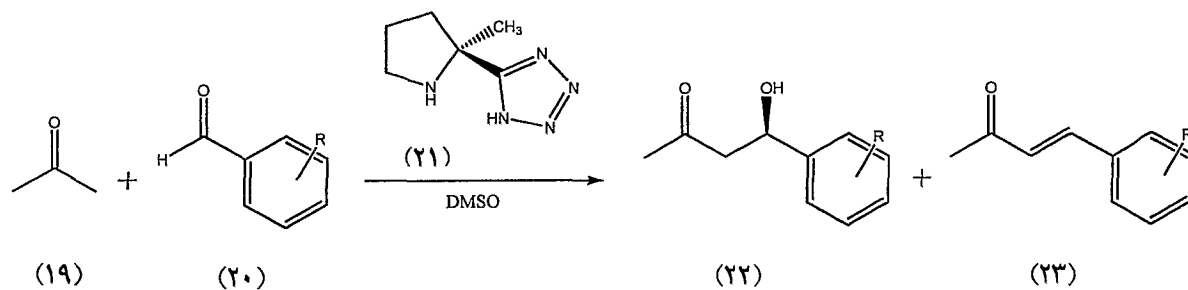


طرح ۸-۱

۶-۱ خاصیت کاتالیزوری تترازولها

ارگانو کاتالیست های نامتقارن^۱، اخیراً توجهات زیادی در شیمی سنتزی جهت تهیه ترکیبات غنی از یک انانتیومر (یک انانتیومر از یک ترکیب) به خود جلب کرده است که چند مثال ذکر می گردد:

الف- ترکیب (۲۱) در نقش یک ارگانو کاتالیست^۲، واکنش آلدولی بین استون و آلدهیدهای آروماتیک را کاتالیز می کند [۳۳] (طرح ۹-۱).



طرح ۹-۱

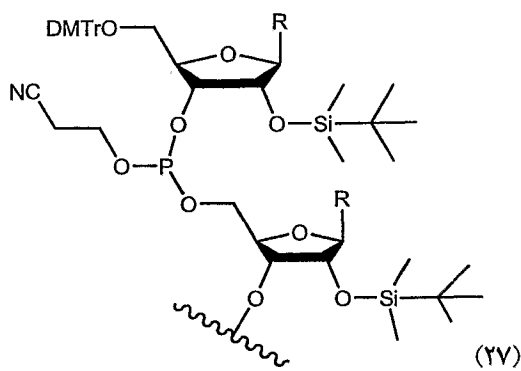
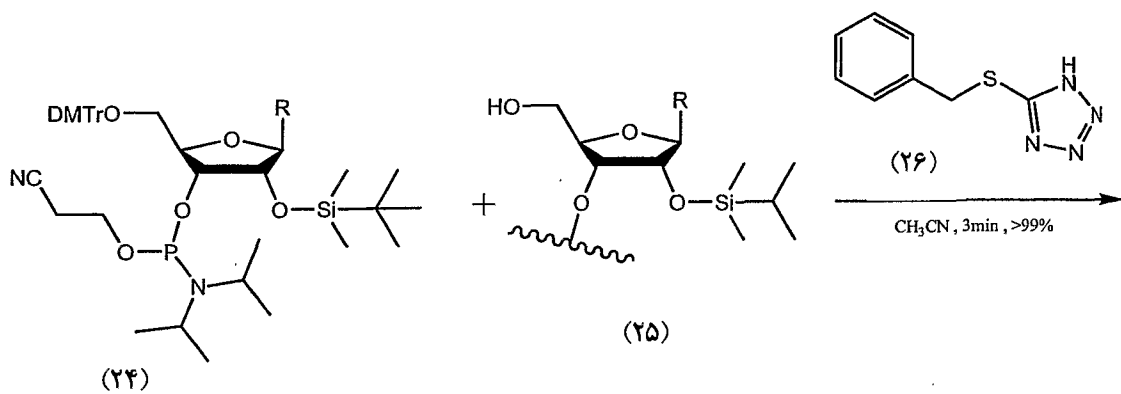
Entry	R	دما [°C] و زمان [h]	بازده % ۲۲ و ۲۳	% ee
۱	NO _۲ -۴	دمای اتاق ، ۶۸	۶۰ و ۲	۸۸
۲	Cl-۲	دمای اتاق ، ۶۸	۶۰ و <۲	۹۰
۳	MeO-۴	دمای اتاق ، ۱۴۳	۱۲ و ۰	۸۵
۴	Br-۴	دمای اتاق ، ۴۸	۲۳ و <۵	۸۷
۵	H	دمای اتاق ، ۶۹	۲۲ و ۰	۸۰
۶	۲-نفتیل	دمای اتاق ، ۸۹	۳۰ و ۱۸	۸۱

درصد اضافی انانتیومری % ee =

۱. Asymmetric organocatalysis

۲. Organocatalyst

ب- از ۵- (بنزیل مرکاپتو) -H-1- ترازول (۲۶) به عنوان فعال کننده^۱ در سنتز شیمیایی RNA استفاده شده است [۳۴] (طرح ۱۰-۱).



طرح ۱۰-۱