

سورة الاحقاف

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

رساله دکتری

بخش اول: سنتز و بررسی ترکیبات هتروسیکل

۲- فنیل-۱،۳-ایمینوتیازولین

بخش دوم: بررسی ساختار نشاسته در ارقام برنج ایرانی
و تاثیر آن بر کیفیت

از:

فاطمه حبیبی

استاد راهنما:

دکتر آسیه یحیی زاده

استادان مشاور:

دکتر علی رضا علی اکبر

دکتر مهرداد تبریزیان

مرداد ۱۳۸۹

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

که همواره پشتوانه تمام موفقیت‌های زندگی‌م بوده‌اند

همسرو، همفرم

به پاس حمایت‌های بی‌دریغ و همیشگی‌اش

فرزند دل‌بندم بنیامین

که نسیم وجودش نبض هر لحظه زندگی در من است

خواهران و برادران مهربانم

که همواره با قلبی مملو از محبت مشوقم بوده‌اند

سپاس بیکران آفریدگار یگانه را که توان آموختن به من عطا فرمود با امید به اینکه توشه ای باشد در راه کسب معرفت. ژرف ترین سپاس خود را از زحمات بی دریغ استاد بزرگوارم سرکار خانم دکتر یحیی زاده ابراز می دارم که با نهایت متانت و شکیبائی مرا در اجرای این رساله راهنمائی فرمودند.

و با تشکر و قدردانی از:

جناب آقای دکتر یآوری استاد عالی قدر و بزرگوار که به عنوان داور خارجی این رساله، افتخاری را در دوران تحصیل نصیب نمودند.

استاد اندیشمند و عزیزم جناب آقای دکتر علی اکبر که از مشاورت ایشان در زمینه تحصیلی و شغلی همواره بهره مند شده ام.

جناب آقای دکتر تبریزیان استاد مشاور این رساله که از راهنمائی هایشان در انجام رساله بهره مند شدم.

جناب آقای دکتر محمودی و دکتر شیرینی اساتید محترم که داور داخلی این رساله بودند و با دقت و حوصله این رساله را مطالعه نمودند.

جناب آقای دکتر مامقانی استاد راهنمای دوران کارشناسی ارشد که شاگردی در محضر همیشه مایه افتخار و مباهات من بوده است.

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده جناب آقای دکتر سعیدی

مدیر محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر قلمی

کارشناسان محترم آزمایشگاه سرکار خانم مهندس پورکریم و هادیان

همه دوستان دوران تحصیل خانمها: پارسا ، کشاورز، شریفی، عابدینی و آقایان: نیک پسند ، کیانی ، دادرس

از همکاران محترم موسسه تحقیقات برنج کشور خصوصا جناب آقای دکتر شهدی مسئول محترم موسسه و همچنین مدیریت اسبق جناب آقای دکتر علی نیا که امکانات و تمهیدات لازم در اجرای قسمتی از پایان نامه را فراهم نمودند کمال سپاس و امتنان را دارم.

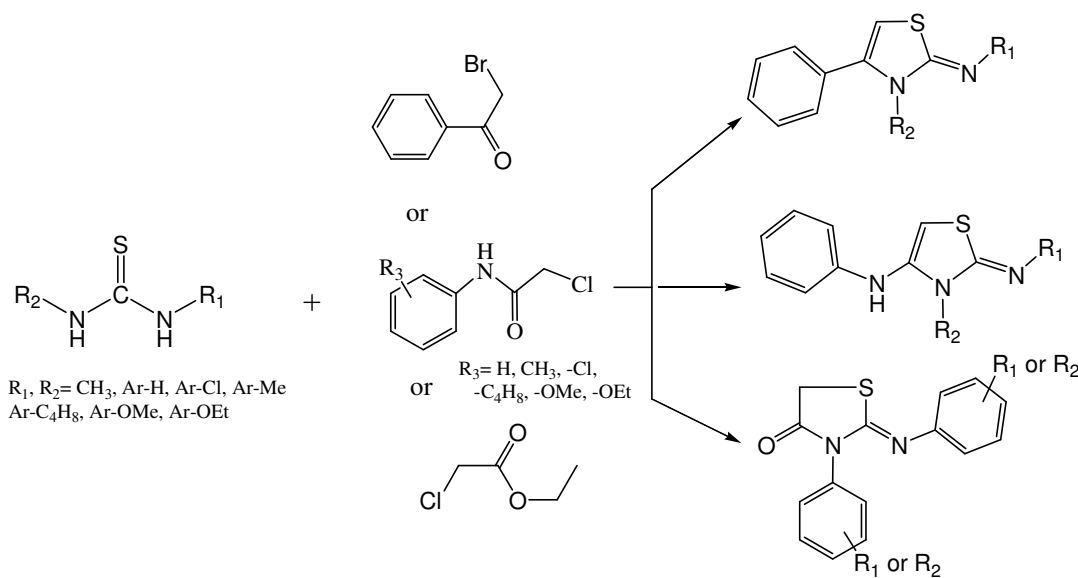
از همه دوستان و همکاران آزمایشگاههای موسسه تحقیقات برنج کشور خانم اقلیدی ، یکتا، فروغی و آقای عادل نیز سپاسگزارم.

بخش اول: سنتز و بررسی ترکیبات هتروسیکل ۲-فنیل - ۳،۱-ایمینو تiazولین

بخش دوم: بررسی ساختار نشاسته در ارقام برنج ایرانی و تاثیر آن بر کیفیت

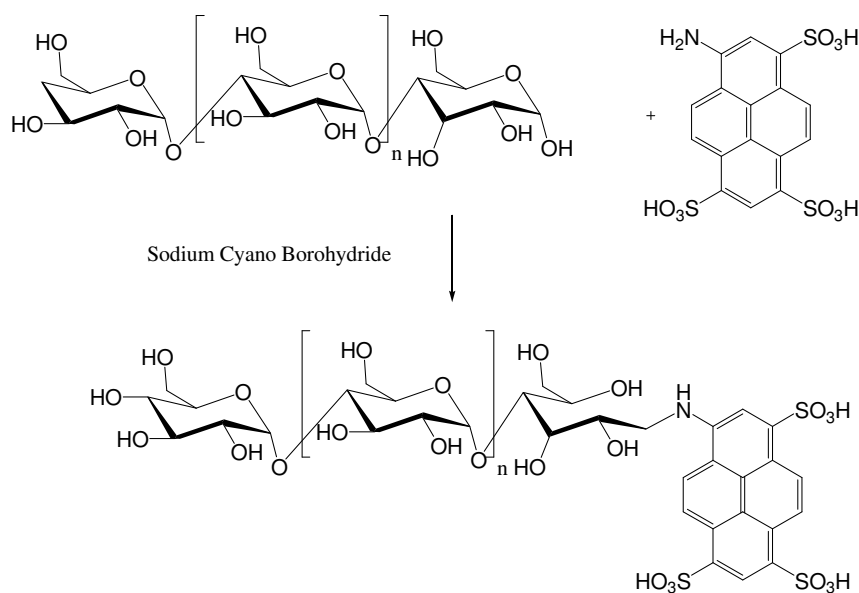
فاطمه حبیبی

اخیراً ترکیبات هتروسیکل حاوی اتمهای نیتروژن و گوگرد به طور وسیعی در شیمی کشاورزی و در تهیه ترکیباتی با خواصی مانند ضد باکتری، ضدقارچ و علف کش مورد توجه قرار گرفته اند. در سالهای اخیر این ترکیبات جهت کنترل بیماری بلاست در برنج مورد استفاده قرار می گیرند. در بخش اول این رساله تعدادی تیواوره نامتقارن و متقارن از واکنش مشتقات آنیلین با ترکیبات متیل ایزوتیوسیانات و کربن دی سولفید تهیه گردیده و سپس ترکیبات هتروسیکلی فنیل ایمینو تiazولین از واکنش تراکمی تیواوره ها با α -هالو کتونها، β -کتو- α -آلیلدها و اتیل کلرو استات تهیه شدند و پس از خالص سازی ساختار آنها توسط کروماتوگرافی لایه نازک، نقطه ذوب، طیف مادون قرمز، رزنانس مغناطیسی هسته ای پروتون و کربن مورد تأیید قرار گرفت.



هنگام استفاده از مشتقات تیواوره نامتقارن در سنتز ایمینوتiazولینها، امکان تشکیل دو ایزومر فضائی وجود دارد اما تفاوت الکترونی و مشارکت فضائی بر روی واکنش پذیری اتم نیتروژن ترکیبات تیواوره تأثیرگذار می باشد. بنابراین با توجه به تفاوت الکترونی گروههای آریل و آلکیل، در تحقیق حاضر به طور شیمی گزین فقط یک ایزومر فضائی از ایمینوتiazولین در هنگام استفاده از تیواوره نامتقارن تشکیل شد.

بخش دوم این تحقیق، به تجزیه و بررسی ساختار کربوهیدراتهای برنج با روش آمیناسیون کاهشی اختصاص دارد. تعدادی از ارقام مختلف برنج ایرانی انتخاب و ساختار نشاسته در همه آنها توسط روش های کروماتوگرافی بر اساس اندازه و الکتروفورز موئین مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. قبل از بررسی ساختار نشاسته به کمک روشهای کروماتوگرافی، از آنزیم ایزو آمیلاز برای هیدرولیز شاخه های گلوکزی در دو پلیمر آمیلوز و آمیلوپکتین استفاده شد. با توجه به کمبود گروههای عاملی در ساختار این گونه از کربوهیدرات ها از ۸- آمینو پیرن- ۱، ۳، ۶- پیرن تری سولفونیک اسید به عنوان یک آمین نوع اول برای آمیناسیون و نشان دار کردن زنجیرهای گلوکزی حاصل از آمیلوپکتین پس از هیدرولیز آنزیمی استفاده شد. زنجیرهای گلوکزی مربوط به اجزاء پلیمرهای نشاسته، بر اساس تفاوت وزن مولکولی از یکدیگر جدا شده و با استفاده از منحنی استاندارد درجه پلی مریزاسیون هر یک از اجزاء حاصل از هیدرولیز بدست آمد. مساحت هر نمودار نیز اطلاعاتی راجع به وزن مولکولی آن پلیمر ارائه می دهد.



شمای ۲

در مولکول آمیلوپکتین، انشعابات فرعی با درجه پلی مریزاسیون ۱۲-۶ را زنجیر A و انشعابات فرعی با درجه پلی مریزاسیون ۲۴-۱۳ را زنجیر B_۱، ۳۶-۲۵ را زنجیر B_۲ و ۶۰-۳۷ را زنجیر B_۳ به انضمام زنجیرهای بلندتر در نظر گرفته شد. زنجیرهای B_۱ و B_۲ حاصل از هیدرولیز آمیلوپکتین ارتباط مثبت و معنی داری با چسبندگی نهائی و میزان تفکیک ژل حاصل دارند و بیشترین تاثیر در ماهیت ژله ای شدن را زنجیرهای کوتاه A اعمال می کنند. بنابراین با ارزیابی ساختار نشاسته، تفاوتها مشاهده شده از نظر کیفی در ارقام مختلف برنج را می توان با درجه پلی مریزاسیون و انتشار طول زنجیر در پلیمرهای آمیلوز و آمیلوپکتین توجیه کرد.

کلید واژه ها : تیواوره، ایمینوتیازولین، آمیلوز، آمیلوپکتین، انتشار طول زنجیر، درجه پلی مریزاسیون، کیفیت برنج

چکیده فارسی.....	س.....
چکیده انگلیسی.....	ص.....

بخش اول: سنتز ترکیبات فنیل - ایمینو تiazولین جهت بررسی اثرات ضد بیماری بلاست در ارقام

برنج ایرانی

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- تiazولها.....	۱.....
۱-۱-۲- روشهای سنتز تiazول و مشتقات آن.....	۳.....
۱-۱-۲-۱- سنتز تiazول ها به روش هانش.....	۳.....
۱-۱-۲-۲-۱- سنتز تiazول ها از طریق حمله نوکلئوفیل ها به آلنیل ایزوتیوسیانات ها.....	۴.....
۱-۱-۲-۲-۱-۱- واکنش آلنیل ایزوتیوسیانات با آب.....	۵.....
۱-۱-۲-۲-۱-۲- واکنش آلنیل ایزوتیوسیانات با آزول ها.....	۶.....
۱-۱-۲-۳-۱- سنتز تiazول ها از تیوفرم آنیلید ها.....	۷.....
۱-۱-۲-۵-۱- سنتز مشتقاتی از تiazول با متیل بنزوات.....	۸.....
۱-۱-۳- تiazولین-الیگوساکاریدها و خواص بازدارندگی آنها در برابر اندو- β -N-استیل گلوکز آمینیدازها.....	۸.....
۱-۲- ایمینوتiazولینها.....	۹.....
۱-۲-۱- روشهای مختلف سنتز ایمینوتiazولینها.....	۱۱.....
۱-۲-۱-۱- استفاده از ترکیبات تیو اوره.....	۱۱.....
۱-۲-۱-۲- استفاده از آزیریدین ها.....	۱۱.....
۱-۲-۱-۳- استفاده از اتینیل آمین ها برای سنتز ترکیبات ایمینو تiazولین.....	۱۴.....
۱-۲-۱-۴- استفاده از تیوکاربازیدها برای تهیه سمی کاربازون تiazولینها.....	۱۵.....
۱-۲-۱-۵- استفاده از ۲،۱-دی آزا-۳،۱- بوتادین ها از طریق واکنش های متوالی.....	۱۶.....
۱-۲-۱-۶- سنتز ۲-ایمینو-۴-تiazولیدینونها توسط آلدئیدها و اسیدهای آلی.....	۱۸.....
۱-۲-۱-۷- پیرازینهای حاوی حلقه تiazولین و تiazولیدینون با خواص ضد میکروبی.....	۱۹.....

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۲-۱- هدف تحقیق.....	۲۱.....
۲-۲- روش تحقیق.....	۲۳.....
۲-۳- تهیه مشتقات α -کلرو استانیلیدها.....	۲۳.....
۲-۳-۱- تهیه ۲-کلرو-N-(۴-اتوکسی فنیل) استامید.....	۲۴.....
۲-۳-۲- تهیه N-(۲-برمو-متیل فنیل)-۲-کلرو استامید.....	۲۵.....
۲-۳-۳- تهیه ۲-کلرو-N-فنیل استامید.....	۲۶.....

- ۲۶..... ۴-۳-۲- تهیه ۲-کلرو- N - (۲-کلرو فنیل) استامید
- ۲۷..... ۴-۲- سنتز ترکیبات تیو اوره نامتقارن
- ۲۷..... ۲-۴-۱- تهیه ۱-متیل-۳-فنیل تیو اوره
- ۲۸..... ۲-۴-۲- تهیه ۱- (۲-کلرو فنیل)-۳-متیل تیو اوره
- ۲۹..... ۳-۴-۲- تهیه ۱- (۴-اتوکسی فنیل)-۳-متیل تیو اوره
- ۳۰..... ۴-۴-۲- تهیه ۱- (۲-متوکسی فنیل)-۳-متیل تیو اوره
- ۳۱..... ۵-۴-۲- تهیه ۱- (۴-آمینو فنیل)-۳-متیل تیو اوره
- ۳۲..... ۶-۴-۲- تهیه ۱- (۲-برمو-۴-متیل فنیل)-۳-متیل تیو اوره
- ۳۳..... ۵-۲- تهیه ترکیبات تیو اوره متقارن
- ۳۳..... ۱-۵-۲- تهیه ۱،۳-دی فنیل تیواوره
- ۳۴..... ۲-۵-۲- تهیه ۱،۳-بیس (۴-بوتیل فنیل) تیواوره
- ۳۶..... ۳-۵-۲- تهیه ۱،۳-بیس (۲-متیل فنیل) تیواوره
- ۳۷..... ۴-۵-۲- واکنش ترکیب کربن دی سولفید با مشتقاتی از ۲-کلرو آنیلین، ۲-برمو آنیلین و ۱- (۴-آمینو فنیل) اتانول
- ۳۷..... ۶-۲- تهیه ترکیبات فنیل ایمنو تیازولین
- ۳۷..... ۱-۶-۲- استفاده از کلرو استانیلیدها و مشتقات تیو اوره نامتقارن
- ۳۸..... ۱-۶-۲- ۱- واکنش ۲-کلرو- N - فنیل استامید و ۱- متیل-۳- فنیل تیواوره
- ۴۰..... ۲-۱-۶-۲- ۱- واکنش (۴-اتوکسی فنیل)-۳-متیل تیواوره و ۲-کلرو- N - (۴-اتوکسی فنیل) استامید
- ۴۱..... ۳-۱-۶-۲- ۱- واکنش (۴-اتوکسی فنیل)-۳-متیل تیواوره و N - (۲-برمو-۴-متیل فنیل)-۲-کلرو استامید
- ۴۳..... ۱-۶-۲- ۴- واکنش ۱،۳-دی فنیل تیواوره و ۲-متوکسی- N - (۲-کلرو فنیل) استامید
- ۴۴..... ۲-۶-۲- استفاده از آلفا هالوکتونها و مشتقات تیو اوره نامتقارن در سنتز ایمنو تیازولینها
- ۴۴..... ۱-۲-۶-۲- تهیه ۱- N (۳-متیل-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۴۶..... ۲-۲-۶-۲- تهیه ۲- متوکسی- N (۳-متیل-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۴۷..... ۳-۲-۶-۲- تهیه ۲-کلرو- N (۳-متیل-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۴۸..... ۴-۲-۶-۲- تهیه ۲- N (۳-متیل-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز ۱،۴-دی آمین
- ۵۰..... ۵-۲-۶-۲- تهیه ۲-اتوکسی- N (۳-متیل-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۵۱..... ۳-۶-۲- استفاده از آلفا هالوکتونها و مشتقات تیو اوره متقارن
- ۵۱..... ۱-۳-۶-۲- تهیه ۱- N (۳و۴-دی فنیل تیازول-۲(۳Hیدرو)- ایلیدین) بنز آمین
- ۵۳..... ۲-۳-۶-۲- تهیه ۴-بوتیل- N (۳-۴- بوتیل فنیل)-۴- فنیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۵۴..... ۳-۳-۶-۲- تهیه ۲-متیل- N (۴-فنیل-۳-O-تولیل تیازول-۲(۳H)- ایلیدین) بنز آمین
- ۵۶..... ۴-۶-۲- استفاده از اتیل کلرو استات و مشتقات تیو اوره متقارن و نامتقارن
- ۵۶..... ۱-۴-۶-۲- تهیه ۲- (۲-کلرو فنیل ایمنو)-۳-متیل تیازولیدین-۴-اون
- ۵۸..... ۲-۴-۶-۲- تهیه ۲- (۲-متوکسی فنیل ایمنو تیازولیدین-۴-اون)
- ۵۹..... ۳-۴-۶-۲- تهیه ۳- فنیل-۲- (فنیل ایمنو) تیازولیدین-۴-اون
- ۶۱..... ۷-۲- نتیجه گیری کلی

۸-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده..... ۶۱

فصل سوم: مواد و روش ها

- ۳-۱- تکنیک های عمومی..... ۶۲
- ۳-۲- تهیه مشتقات α -کلرو استانیلیدها..... ۶۲
- ۳-۲-۱- تهیه ۲-کلرو- N -(۴-اتوکسی فنیل) استامید..... ۶۳
- ۳-۲-۲- تهیه N -(۲-برمو-متیل فنیل)-۲-کلرو استامید..... ۶۳
- ۳-۲-۳- تهیه ۲-کلرو- N -فنیل استامید..... ۶۳
- ۳-۲-۴- تهیه ۲-کلرو- N -(۲-کلرو فنیل) استامید..... ۶۴
- ۳-۳- تهیه ترکیبات تیو اوره نامتقارن..... ۶۴
- ۳-۳-۱- تهیه ۱-متیل-۳-فنیل تیو اوره..... ۶۴
- ۳-۳-۲- تهیه ۱-(۲-کلرو فنیل)-۳-متیل تیو اوره..... ۶۴
- ۳-۳-۳- تهیه ۱-(۴-اتوکسی فنیل)-۳-متیل تیو اوره..... ۶۵
- ۳-۳-۴- تهیه ۱-(۲-متوکسی فنیل)-۳-متیل تیو اوره..... ۶۵
- ۳-۳-۵- تهیه ۱-(۴-آمینو فنیل)-۳-متیل تیو اوره..... ۶۶
- ۳-۳-۶- تهیه ۱-(۲-برمو-۴-متیل فنیل)-۳-متیل تیو اوره..... ۶۶
- ۳-۴- تهیه ترکیبات تیو اوره متقارن..... ۶۶
- ۳-۴-۱- تهیه ۳،۱-دی فنیل تیواوره..... ۶۶
- ۳-۴-۲- تهیه ۳،۱-بیس (۴-بوتیل فنیل) تیواوره..... ۶۷
- ۳-۴-۳- تهیه ۳،۱-بیس (۲-متیل فنیل) تیواوره..... ۶۷
- ۳-۴-۴- واکنش ترکیب کربن دی سولفید با مشتقاتی از ۲-کلروآنیلین، ۲-برموآنیلین و ۱-(۴-آمینو فنیل) اتانول..... ۶۸
- ۳-۵- تهیه ترکیبات فنیل ایمنو تیازولین..... ۶۸
- ۳-۵-۱- استفاده از کلرو استانیلیدها و مشتقات تیو اوره نامتقارن..... ۶۸
- ۳-۵-۱-۱- واکنش ۲-کلرو- N -فنیل استامید و ۱-متیل-۳-فنیل تیواوره..... ۶۷
- ۳-۵-۱-۲- واکنش ۱-(۴-اتوکسی فنیل)-۳-متیل تیواوره و ۲-کلرو- N -(۴-اتوکسی فنیل) استامید..... ۶۹
- ۳-۵-۱-۳- واکنش ۳،۱-دی فنیل تیواوره و ۲-متوکسی- N -(۲-کلرو فنیل) استامید..... ۶۹
- ۳-۵-۲- استفاده از آلفا هالوکتونها و مشتقات تیو اوره نامتقارن در سنتز ایمنو تیازولینها..... ۷۰
- ۳-۵-۲-۱- تهیه N -(۳-متیل-۴-فنیل تیازول-۲-یلیدین) بنزآمین..... ۷۰
- ۳-۵-۲-۲- تهیه ۲-متوکسی- N -(۳-متیل-۴-فنیل تیازول-۲-یلیدین) بنزآمین..... ۷۰
- ۳-۵-۲-۳- تهیه ۲-کلرو- N -(۳-متیل-۴-فنیل تیازول-۲-یلیدین) بنزآمین..... ۷۱
- ۳-۵-۲-۴- تهیه N -(۳-متیل-۴-فنیل تیازول-۲-یلیدین) بنزن-۱،۴-دی آمین..... ۷۱
- ۳-۵-۲-۵- تهیه ۲-اتوکسی- N -(۳-متیل-۴-فنیل تیازول-۲-یلیدین) بنزآمین..... ۷۲
- ۳-۵-۳- استفاده از آلفا هالوکتونها و مشتقات تیو اوره متقارن..... ۷۲

۷۲	۳-۵-۱-تهیه N- (۴,۳-دی فنیل تiazول-۲- (۳H) -ایلدین) بنزآمین
۷۳	۳-۵-۲-تهیه ۴-بوتیل N- (۳- (۴ بوتیل فنیل)-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H) -ایلدین) بنزآمین
۷۴	۳-۵-۳-تهیه ۲-متیل N- (۴- فنیل-۳-O-تولیل تiazول-۲- (۳H) -ایلدین) بنزآمین
۷۴	۳-۵-۴-استفاده از اتیل کلرو استات و مشتقات تیو اوره نا متقارن
۷۴	۳-۵-۱-تهیه ۲- (۲-کلروفنیل ایمینو)-۳-متیل تiazولیدین-۴- اون
۷۵	۳-۵-۲-تهیه ۲- (۲-متوکسی فنیل ایمینو تiazولیدین-۴-اون)
۷۵	۳-۵-۳-تهیه ۳- فنیل-۲- (فنیل ایمینو) تiazولیدین-۴-اون
۷۷	۳-۶-طیف ها
۱۳۵	۳-۷-منابع و مراجع

بخش دوم: بررسی ساختمان کربوهیدراتها در ارقام برنج ایرانی و تاثیر آن بر کیفیت

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱۳۷	۱-۱- کربوهیدراتها به عنوان ترکیبات چند عاملی در طبیعت
۱۴۰	۱-۲- شناسائی و بررسی ساختار کربوهیدراتها
۱۴۱	۱-۲-۱- شناسائی و بررسی ساختمان کربوهیدراتها توسط تکنیک های کروماتوگرافی
۱۴۲	۱-۲-۲- بررسی ساختمان کربوهیدراتها بر پایه سیستم های الکترولیت
۱۴۲	۱-۲-۲-۱- سیستم های الکترولیت بر پایه بورات
۱۴۳	۱-۲-۳- بررسی ساختار کربوهیدراتها از طریق تولید گروههای کروموفور با آمیناسیون کاهشی
۱۴۴	۱-۲-۴- بررسی ساختار کربوهیدراتها توسط اشعه ماوراء بنفش
۱۴۴	۱-۲-۴-۱- آشکار سازی مستقیم کربوهیدراتهای غیر شاخه دار توسط ماوراء بنفش
۱۴۵	۱-۲-۴-۲- آشکار سازی غیرمستقیم کربوهیدراتهای غیر شاخه دار توسط ماوراء بنفش
۱۴۶	۱-۲-۵- مشتق سازی از الیگو ساکاریدها برای تجزیه و شناسائی توسط اسپکتروسکوپی جرمی
۱۴۷	۱-۲-۶- شناسائی ساختمان گلیکوزیدی با تلفیقی از روشهای لیزری یونش/واجذب و اسپکتروکپی جرمی
۱۴۸	۱-۲-۷- بررسی ساختار نشاسته با میکروسکوپ الکترونی
۱۵۰	۱-۲-۸- ابزارهای جدید در شناسائی سنتز نشاسته
۱۵۱	۱-۲-۹- خواص عمومی گرانولهای نشاسته
۱۵۱	۱-۲-۹-۱- اندازه ، شکل و میزان انتشار
۱۵۳	۱-۲-۱۰- تفاوت ساختار نشاسته و سلولز
۱۵۴	۱-۲-۱۰-۱- شناسائی ساختار سلولز
۱۵۴	۱-۲-۱۰-۲- شناسائی ساختار نشاسته
۱۵۵	۱-۲-۱۱- تجزیه کربوهیدراتها با الکترو کروماتوگرافی موئین
۱۵۶	۱-۳-۱- کربوهیدراتهای برنج
۱۵۶	۱-۳-۱-۱- ساختار نشاسته برنج
۱۵۷	۱-۳-۲- تعیین میزان و ساختار آمیلوز و آمیلوپکتین در نشاسته برنج
۱۵۸	۱-۳-۳- تغییرات ساختاری نشاسته برنج در هنگام پخت

- ۱-۳-۴- نحوه عمل آنزیم ها بر ساختار نشاسته..... ۱۶۰
- ۱-۳-۴-۱- مکانیسم نحوه عمل α و β آمیلاز ها بر ساختار آمیلوپکتین ۱۶۰

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲- هدف تحقیق..... ۱۶۲
- ۲-۲- روش تحقیق..... ۱۶۲
- ۳-۲- بررسی ساختار نشاسته ارقام مختلف برنج ایرانی توسط تکنیکهای کروماتوگرافی ۱۶۳
- ۱-۳-۲- بررسی ساختار آمیلوز و آمیلوپکتین توسط روش کروماتوگرافی بر اساس اندازه ۱۶۳
- ۲-۳-۲- بررسی انتشار طول زنجیر مولکول آمیلوپکتین در ارقام مختلف برنج توسط الکتروفورز موئن ۱۶۷
- ۴-۲- خواص کلی نشاسته ارقام مختلف برنج ایرانی موثر بر کیفیت ۱۷۱
- ۱-۴-۲- تعیین میزان آمیلوز، قوام ژل و درجه حرارت ژلاتینی شدن..... ۱۷۱
- ۲-۴-۲- تعیین خواص چسبندگی برنج توسط دستگاه اندازه گیری سریع خواص ویسکوزیته..... ۱۷۱
- ۱-۲-۴-۲- ارتباط خواص ویسکوزیته یا چسبندگی ارقام مختلف برنج با ساختار مولکولی اجزاء نشاسته..... ۱۷۳
- ۳-۴-۲- تعیین خواص ژلاتینی شدن ارقام مختلف برنج با استفاده از DSC..... ۱۷۵
- ۱-۳-۴-۲- ارتباط خواص ژلاتینی شدن ارقام مختلف برنج با ساختار مولکولی اجزاء نشاسته..... ۱۷۶
- ۵-۲- تعیین ارتباط ساختار نشاسته ارقام برنج ایرانی با کیفیت پخت و خوراک..... ۱۷۶

فصل سوم: مواد و روش ها

- ۱-۳- تکنیک های عمومی ۱۸۰
- ۲-۳- خواص کلی نشاسته ارقام مختلف برنج ایرانی موثر بر کیفیت ۱۸۰
- ۱-۲-۳- اندازه گیری میزان آمیلوز از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر ۱۸۰
- ۲-۲-۳- اندازه گیری قوام ژل ۱۸۱
- ۳-۲-۳- اندازه گیری درجه حرارت ژلاتینی شدن ۱۸۱
- ۴-۲-۳- اندازه گیری میزان چسبندگی در ارقام مختلف برنج..... ۱۸۲
- ۵-۲-۳- اندازه گیری تغییرات حرارتی نشاسته توسط DSC..... ۱۸۲
- ۳-۳- ارزیابی پلیمر نشاسته برنج با کروماتوگرافی بر اساس اندازه..... ۱۸۲
- ۱-۳-۳- تعیین جزء قابل حل در آب داغ (HWS)..... ۱۸۳
- ۲-۳-۳- تعیین جزء غیرقابل حل در آب داغ (HWI)..... ۱۸۳
- ۴-۳- ارزیابی پلیمر نشاسته برنج با الکتروفورز موئن..... ۱۸۳
- ۱-۴-۳- آماده سازی گلوکز لدر (G20)..... ۱۸۳
- ۲-۴-۳- آماده سازی مارکر متحرک مالتوز..... ۱۸۴
- ۳-۴-۳- آماده سازی ۸-آمینو پیرن-۶،۳،۱-تری سولفونیک اسید..... ۱۸۴
- ۴-۴-۳- آماده سازی سدیم سیانو بورو هیدرید..... ۱۸۴
- ۵-۴-۳- تهیه محلول شاهد..... ۱۸۴
- ۶-۴-۳- تهیه معرف گلوکز..... ۱۸۵

۱۸۵.....	۳-۴-۷- تهیه نمونه
۱۸۶.....	۳-۵- نمودارهای کیفی ارقام مختلف برنج
۲۱۶.....	۳-۶- منابع و مراجع

فهرست شماها

صفحه

شمای

بخش اول

فصل اول: مقدمه و تئوری

۳.....	شمای ۱-۱- سنتز تiazول به روش هانش در مایع یونی.....
۴.....	شمای ۱-۲- مکانیسم واکنش هانش در حضور BF ₄ [bbim].....
۴.....	شمای ۱-۳- نوآرایی [۳و۳]- سیگماتروپی پروپارژیل تیوسیانات.....
۵.....	شمای ۱-۴- واکنش آلنیل ایزوتیوسیانات با آب.....
۶.....	شمای ۱-۵- واکنش آلنیل ایزوتیوسیانات با امیدازول.....
۶.....	شمای ۱-۶- واکنش آلنیل ایزوسیانات با پیرازول.....
۷.....	شمای ۱-۷- واکنش آلنیل ایزوتیوسیانات با تری آزول.....
۷.....	شمای ۱-۸- سنتز تiazول ها از تیوفرم آیلیدها.....
۸.....	شمای ۱-۹- سنتز مشتقات تiazول از متیل بنزوات.....
۹.....	شمای ۱-۱۰- سنتز ترکیبات تiazولین- الیگوساکارید.....
۱۱.....	شمای ۱-۱۱- سنتز تری سیکلازول به روش هانش.....
	شمای ۱-۱۲- سنتز ترکیب ۲-(N-آسیل ایمینو)-۴- متیل تiazولین از واکنش ۱-آریل متیل-۲- تیوسیانو متیل -
۱۲.....	آزیریدین.....
۱۲.....	شمای ۱-۱۳- سنتز ۲-ایمینو-۳،۱- تiazولیدین و ۲-ایمینو-۳،۱- تiazولین ها را با استفاده از ۲-(تیوسیانو متیل) آزیریدینها.....
	شمای ۱-۱۴- مکانیسم سنتز ۲-ایمینو-۳،۱- تiazولیدین و ۲-ایمینو-۳،۱- تiazولین ها را با استفاده از ۲-(تیوسیانو متیل)
۱۳.....	آزیریدینها.....
۱۴.....	شمای ۱-۱۵- هیدروهالوژن زدائی در حضور پتاسیم ترشری بوتوکسید، دی متیل سولفو کسید و حرارت.....
	شمای ۱-۱۶- استفاده از اتیل آمینها در سنتز ۲-(N-آسیل ایمینو)-۵-آلکیل-۳-تری فلوئورومتیل فنیل)-۳،۱- تiazولین.....
۱۴.....	تiazولین.....
۱۵.....	شمای ۱-۱۷- تهیه ترکیب سمی کاربازونو- تiazولین ها از واکنش ۱-آلکیل ۲- تیو سمی کاربازید و آلفا هالوکتونها.....
	شمای ۱-۱۸- سنتز ترکیبات دی سولفیدی ۲-ایمینو تiazولینها از واکنش ۲،۱ دی آزا-۳،۱- بوتادین ها و رودآنینها.....
	شمای ۱-۱۹- مکانیسم تشکیل ترکیبات دی سولفیدی ۲-ایمینو تiazولینها از واکنش ۲،۱ دی آزا-۳،۱- بوتادین ها و رودآنینها.....
۱۷.....	رودآنینها.....
۱۸.....	شمای ۱-۲۰- سنتز ایمینو تiazولیدینونها با استفاده از آلدهیدها.....
	شمای ۱-۲۰- مکانیسم سنتز ایمینو تiazولیدینونها را با استفاده از آلدهیدها، تری کلرو متیل کاربینولها و ترکیبات تیو
۱۸.....	اوره.....
۱۸.....	شمای ۱-۲۱- مکانیسم سنتز ایمینو تiazولیدینونها با استفاده از آلدهیدها.....

- شمای ۱-۲۲- سنتز ایمینو تiazولیدینون با استفاده از دی سیانو اپوکسید..... ۱۹
- شمای ۱-۲۲- سنتز پیرازینهای حاوی حلقه تiazولین و تiazولیدینون ۲۰
- فصل دوم: بحث و نتیجه گیری:
- شمای ۱-۲- فنیل ایمینو تiazولینهای حاصل از واکنش استامیدها و تیو اوره های متقارن و نامتقارن..... ۲۲
- شمای ۲-۲- فنیل ایمینو تiazولینهای حاصل از واکنش α - هالو کتون و تیو اوره های متقارن و نامتقارن..... ۲۲
- شمای ۳-۲- فنیل ایمینو تiazولینهای حاصل از واکنش اتیل کلرو استات و تیو اوره های متقارن و نامتقارن..... ۲۲
- شمای ۴-۲- مکانیسم تهیه α - کلرو استانیلیدها توسط مشتقات آنیلین کلرواستیل کلراید..... ۲۳
- شمای ۵-۲- تهیه ۲-کلرو- N - (۴- اتوکسی فنیل) استامید..... ۲۴
- شمای ۶-۲- تهیه N - (۲- برم- متیل فنیل)- ۲- کلرو استامید..... ۲۵
- شمای ۷-۲- تهیه ۲-کلرو- N - فنیل استامید..... ۲۶
- شمای ۸-۲- تهیه ۲-کلرو- N - (۲- کلرو فنیل) استامید..... ۲۶
- شمای ۱۰-۲- تهیه ۱- متیل-۳- فنیل تیو اوره..... ۲۷
- شمای ۱۱-۲- تهیه ۱- (۲- کلرو فنیل)-۳- متیل تیو اوره..... ۲۸
- شمای ۱۲-۲- تهیه ۱- (۴- اتوکسی فنیل)-۳- متیل تیو اوره..... ۲۹
- شمای ۱۳-۲- تهیه ۱- (۲- متوکسی فنیل)-۳- متیل تیو اوره..... ۳۰
- شمای ۱۴-۲- تهیه ۱- (۴- آمینو فنیل)-۳- متیل تیو اوره..... ۳۱
- شمای ۱۵-۲- تهیه ۱- (۲- برم- ۴- متیل فنیل)-۳- متیل تیو اوره..... ۳۲
- شمای ۱۶-۲- مکانیسم تهیه ترکیبات تیو اوره متقارن از واکنش کربن دی سولفید با آمین ها..... ۳۳
- شمای ۱۷-۲- تهیه ۳،۱- دی فنیل تیواوره..... ۳۴
- شمای ۱۸-۲- تهیه ۳،۱- بیس (۴- بوتیل فنیل) تیواوره..... ۳۵
- شمای ۱۹-۲- تهیه ۳،۱- بیس (۲- متیل فنیل) تیواوره..... ۳۶
- شمای ۲۰-۲- عدم واکنش ترکیب کربن دی سولفید با مشتقاتی از آنیلین..... ۳۷
- شمای ۲۱-۲- مکانیسم قابل انتظار برای سنتز ۳- متیل- N - فنیل-۲- (فنیل ایمینو) تiazول-۴- آمین ها..... ۳۸
- شمای ۲۲-۲- واکنش ۲- کلرو- N - فنیل استامید و ۱- متیل-۳- فنیل تیو اوره..... ۳۸
- شمای ۲۳-۲- واکنش ۱- (۴- اتوکسی فنیل)-۳- متیل تیواوره و ۲- کلرو- N - (۴- اتوکسی فنیل) استامید..... ۴۰
- شمای ۲۴-۲- واکنش ۱- (۴- اتوکسی فنیل)-۳- متیل تیواوره و N - (۲- برم- ۴- متیل فنیل)- ۲- کلرو استامید..... ۴۱
- شمای ۲۵-۲- واکنش ۳،۱- دی فنیل تیواوره و ۲- متوکسی- N - (۲- کلرو فنیل) استامید..... ۴۳
- شمای ۲۶-۲- مکانیسم سنتز ایمینوتiazولینها از واکنش آلفا هالو کتونها و مشتقات تیو اوره نامتقارن..... ۴۴
- شمای ۲۷-۲- واکنش تهیه N - (۳- متیل-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنز آمین..... ۴۵
- شمای ۲۸-۲- واکنش تهیه ۲- متوکسی- N - (۳- متیل-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنز آمین..... ۴۶
- شمای ۲۹-۲- واکنش تهیه ۲- کلرو- N - (۳- متیل-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنز آمین..... ۴۸
- شمای ۳۰-۲- واکنش تهیه N - (۳- متیل-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنزن - ۴،۱- دی آمین..... ۴۹
- شمای ۳۱-۲- واکنش تهیه ۲- اتوکسی- N - (۳- متیل-۴- فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنز آمین..... ۵۰
- شمای ۳۲-۲- واکنش تهیه N - (۳ و ۴- دی فنیل تiazول-۲- (۳H)- ایلیدین) بنز آمین..... ۵۲

- شمای ۲-۳۳- واکنش تهیه ۴- بوتیل-N- (۳-۴ بوتیل فنیل)-۴- فنیل تiazول-۲-(۳H)- ایلیدین) بنزآمین..... ۵۳
- شمای ۲-۳۴- واکنش تهیه ۲-متیل-N- (۴-۴- فنیل-۳- ارتو تولیل تiazول-۲-(۳H)- ایلیدین) بنزآمین..... ۵۵
- شمای ۲-۳۵- مکانیسم واکنش اتیل کلرو استات با ترکیبات تیواوره..... ۵۶
- شمای ۲-۳۶- واکنش تهیه ۲- (۲- کلرو فنیل ایمنو)-۳- متیل تiazولیدین-۴- اون..... ۵۷
- شمای ۲-۳۷- واکنش تهیه ۲- (۲- متوکسی فنیل ایمنو تiazولیدین-۴- اون)..... ۵۸
- شمای ۲-۳۸- واکنش تهیه ۳- فنیل-۲- (فنیل ایمنو) تiazولیدین-۴- اون..... ۵۹

بخش دوم

فصل اول: مقدمه و تئوری

- شمای ۱-۱- تشکیل همی استال حلقوی در مولکول گلوکز..... ۱۳۸
- شمای ۱-۲- ساختار مالتو هپتاز و یک الیگو ساکارید موجود در شیر..... ۱۳۹
- شمای ۱-۳- مکانیسم بررسی ساختمان کربوهیدراتها توسط سیستم های الکترولیت بر پایه بورات..... ۱۴۲
- شمای ۱-۴- تولید گروههای کروموفور با آمیناسیون توسط بنزیل آمین..... ۱۴۴
- شمای ۱-۵- الیگو ساکارید های حاوی گروههای اسیدی قابل تشخیص به طور مستقیم توسط UV..... ۱۴۵
- شمای ۱-۶- متیله کردن، استیله کردن یا سولفاته کردن الیگو ساکاریدها برای تجزیه توسط اسپکتروسکوپی جرمی..... ۱۴۷
- شمای ۱-۷- مشتق سازی اولیگو ساکاریدها با مالونو نیتریل..... ۱۴۸
- شمای ۱-۸- مشاهده ساختار نشاسته توسط میکروسکوپ الکترونی..... ۱۴۹
- شمای ۱-۹- زنجیرهای مولکول آمیلوپکتین..... ۱۴۹
- شمای ۱-۱۰- انتشار وزن مولکولی (MWD) زنجیر های آمیلوپکتین در برنج، گندم، جو و سیب زمینی..... ۱۵۱
- شمای ۱-۱۱- اندازه، شکل و میزان انتشار گرانولهای نشاسته در غلات مختلف..... ۱۵۲
- شمای ۱-۱۲- مدل ساختمانی پیشنهادی برای سلولز توسط گراندر و بلاک..... ۱۵۳
- شمای ۱-۱۳- مدل ساختمانی پیشنهادی برای نشاسته توسط جنکین و دونالد..... ۱۵۴
- شمای ۱-۱۴- مشتق سازی کربوهیدراتها توسط ۱- فنیل-۳- متیل-۵- پیرازولون جهت تجزیه با الکترو کروماتوگرافی موئین..... ۱۵۵
- شمای ۱-۱۵- ساختمان مولکولی آمیلوز..... ۱۵۶
- شمای ۱-۱۶- ساختمان مولکولی آمیلوز و آمیلوپکتین..... ۱۵۷
- شمای ۱-۱۷- پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در نشاسته برنج در محلول آبی..... ۱۵۹
- شمای ۱-۱۸- مکانیسم به هم ریختگی ساختمان نشاسته برنج..... ۱۵۹
- شمای ۱-۱۹- نحوه عمل آنزیم های α - آمیلاز بر ساختار نشاسته..... ۱۶۰
- شمای ۱-۲۰- نحوه عمل آنزیم های β - آمیلاز بر ساختار نشاسته..... ۱۶۱

بخش دوم: بحث و نتیجه گیری

- شمای ۲-۱- هیدرولیز پلیمرهای آمیلوز و آمیلوپکتین توسط آنزیم ایزو آمیلاز..... ۱۶۳
- شمای ۲-۲- طرح کلاستر مربوط به هیدرولیز پلیمرهای آمیلوز و آمیلوپکتین توسط آنزیم ایزو آمیلاز..... ۱۶۴
- شمای ۲-۳- کروماتوگرام کلی حاصل از کروماتوگرافی بر اساس اندازه..... ۱۶۶

- شمای ۲-۴- منحنی استاندارد برای تبدیل زمان بازداری به درجه پلی مریزاسیون ۱۶۶
- شمای ۲-۵- شمای کلی بررسی ساختار آمیلوپکتین توسط الکتروفورز موئین ۱۶۷
- شمای ۲-۶- مارک دار کردن قسمت انتهائی زنجیرهای پلیمری گلوکز در آمیلو پکتین توسط آمین نوع اول ۱۶۸
- شمای ۲-۷- مدل شبه کلاستری آمیلوپکتین ۱۶۹
- شمای ۲-۸- مقایسه خواص ویسکوزیته یا چسبندگی ارقام برنج با میزان آمیلوز متفاوت ۱۷۴

صفحه

فهرست جدول ها

- جدول ۲-۱- نتایج حاصله از هیدرولیز نشاسته ارقام مختلف برنج ایرانی توسط روش کروماتوگرافی بر اساس اندازه. ۱۶۵
- جدول ۲-۲- میزان انتشار طول زنجیر مولکول آمیلوپکتین در ارقام مختلف برنج توسط الکتروفورز موئین (CE) ۱۷۰
- جدول ۲-۳- میزان آمیلوز، قوام ژل و درجه حرارت ژلاتینی شدن در ارقام مختلف برنجهای ایرانی ۱۷۱
- جدول ۲-۴- نتایج مربوط به ویسکوزیته ارقام مختلف ایرانی ۱۷۳
- جدول ۲-۵- درجه حرارت ژلاتینی شدن ارقام ایرانی با DSC ۱۷۶
- جدول ۲-۶- خصوصیات فیزیکی شیمیائی ارقام محلی ایرانی ۱۷۸
- جدول ۲-۷- تجزیه واریانس انتشار وزن مولکولی اجزاء آمیلوز قابل حل و غیر قابل حل در آب داغ در ارقام برنج ایرانی ۱۷۸
- جدول ۲-۸- تجزیه واریانس انتشار طول زنجیر (درجه پلیمریزاسیون) اجزاء آمیلوپکتین در ارقام برنج ایرانی ۱۷۸

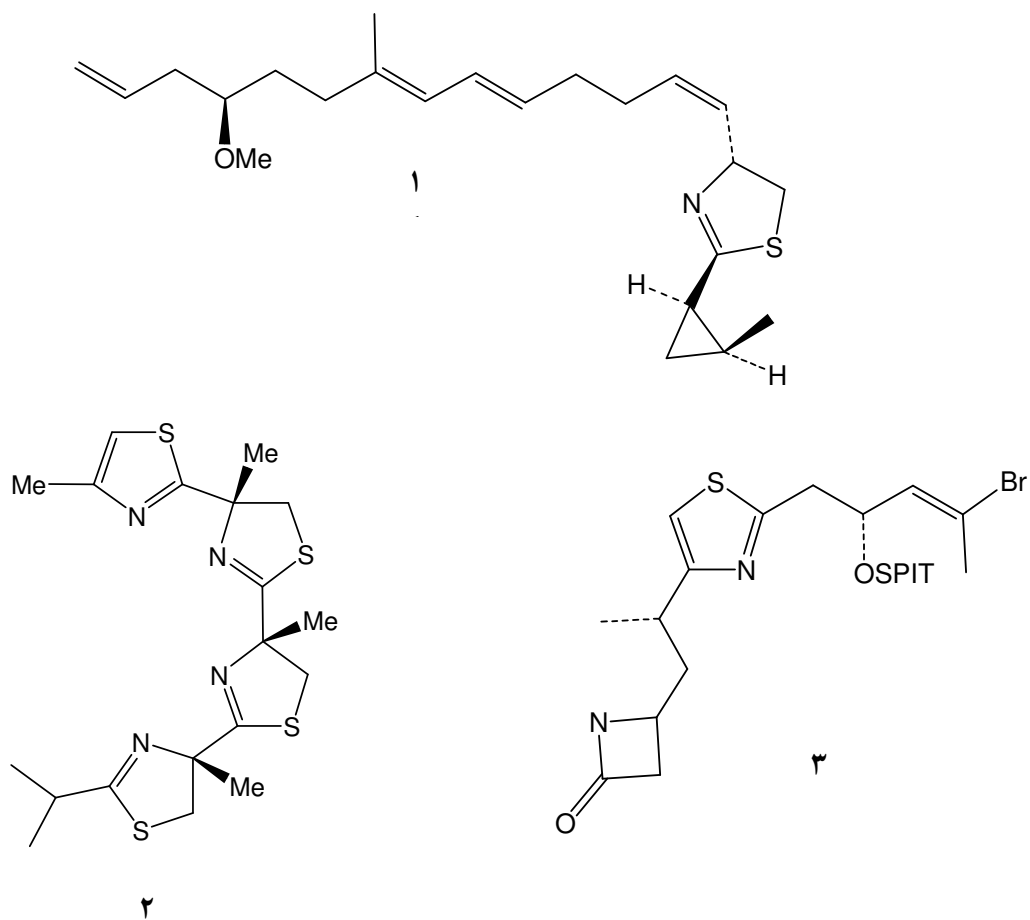
بخش اول:

سنتز و بررسی ترکیبات هتروسیکل

۲- فنیل-۱،۳-ایمینوتیازولین

۱-۱- تiazولها

تiazولها ترکیبات هتروسیکل آروماتیک پنج عضوی می باشند که در ساختار آنها دو هترو اتم نیتروژن و گوگرد وجود دارد. شیمی تiazولها به خاطر فعالیتهای بیولوژیکی که دارند از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده و بسیار مورد توجه شیمیدان های آلی و داروئی قرار گرفته است. تiazولینها در تهیه بسیاری از ترکیبات داروئی مانند ضد HIV، ضد سرطان و آنتی بیوتیک به کار می روند [۱-۳]. ترکیبات شناخته شده کوراسیون A^۱، آپاراتوکسینها^۲ و میراپازولها^۳ از این گونه ترکیبات هستند.

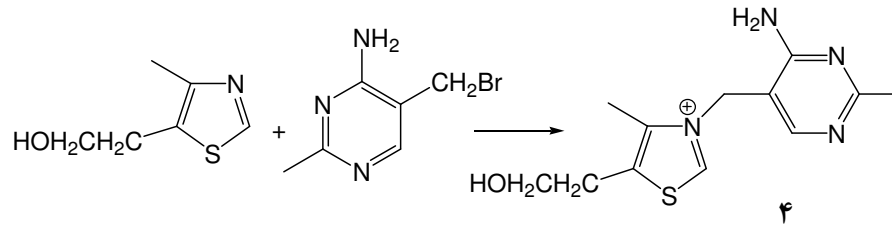


¹ Curacine A

² Aparatoxines

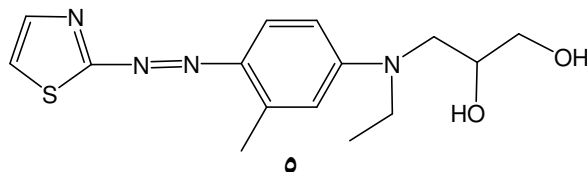
³ Mirabazoles

حلقه تiazول به طور طبیعی در تیامین (۴) یافت می شود. تیامین یا ویتامین B₁ در غلات و حبوبات وجود دارد و حضور حلقه تiazولیوم در ویتامین B₁ به عنوان منبع الکترون عمل نموده و شکل کوآنزیمی آن برای کربوکسیل زدایی α-کتو اسیدها مهم است [۴].

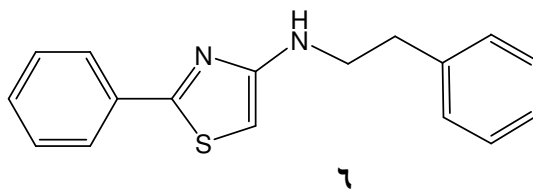


تحقیقات نشان داده که فعالیت بیولوژیکی تiazولین و تiazولیدین را می توان با کوئوردینه کردن آنها با یون ها یا اتم های فلزی مانند یون Cu (II) بهبود بخشید [۵-۶].

۲-آمینو تiazول یکی از مشتقات مهم تiazول است و به عنوان یک حد واسط در تولید مواد رنگی استفاده می شود. از واکنش ۲-آمینو تiazول با مشتقاتی از آنیلین، ترکیباتی به صورت آزوکوپل شده حاصل می شود که محدوده وسیعی از رنگدانه ها را تولید می کنند. ترکیب (۵) یک نمونه از این ترکیبات می باشد [۷].



فانتiazول (۶) هم مشتقی از ترکیبات ۲-آمینو تiazول است که به عنوان یک عامل ضد التهاب مورد استفاده قرار می گیرد [۸].

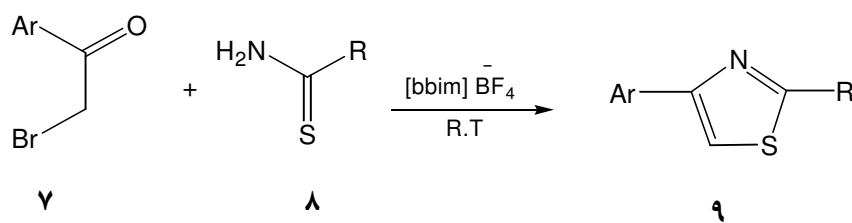


۱-۲-۱-۲- روشهای سنتز تiazول و مشتقات آن

با توجه به اهمیت ترکیبات هتروسیکل تiazول و مشتقات آن روشهای متفاوتی توسط هانش^۱، تی چرینک^۲، گابریل^۳ و غیره جهت سنتز این ترکیبات معرفی شده است [۹-۱۰].

۱-۲-۱-۱- سنتز تiazول ها به روش هانش

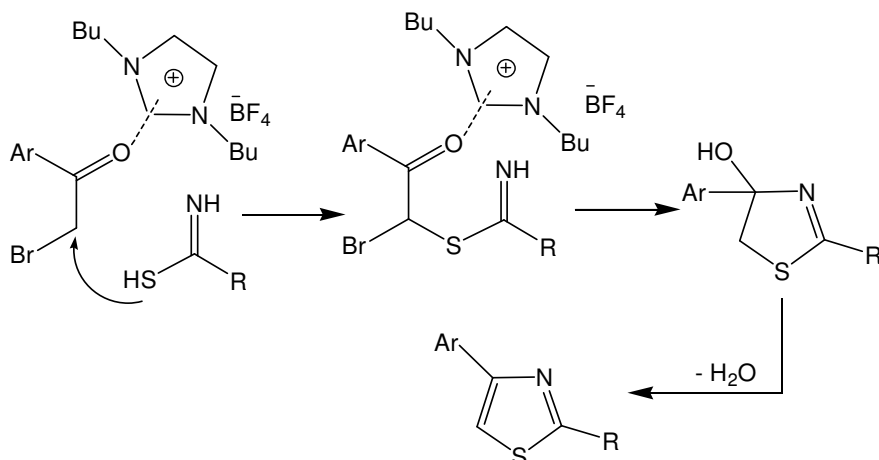
بهترین روش کاربردی در سنتز ترکیبات تiazول توسط هانش گزارش شده است. این روش اولین بار در سال ۱۸۸۷ برای تهیه تعدادی از مشتقات ۲-آمینو تiazول گزارش شد. در شمای ۱-۱، سنتز ۲-آمینو-۴-آریل تiazول یا ۲-آلکیل-۴-آریل تiazول از واکنش فناسیل برمیدها (۷) و تیواوره یا تیو آمید (۸) در مایع یونی ۳،۱-دی -n- بوتیل ایمیدازولیوم تترا فلئوئورو بورات بر اساس روش هانش مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱].



شمای ۱-۱: سنتز تiazول به روش هانش در مایع یونی

در واکنش فوق پیشرفت واکنش بستگی به میزان بازی بودن آنیون دارد به طوریکه ماهیت آنیون، الکترون دوستی کاتیون ایمیدازولیوم را تعیین می کند و با افزایش pK_a مایع یونی، سرعت و بازده آن افزایش می یابد. فناسیل برمید می تواند هر دو نوع استخلاف الکترون کشنده و الکترون دهنده را دارا باشد. در همه موارد، واکنش در دمای محیط تحت شرایط ملایم پیشرفت می کند و تiazول ها را با بازده بالا تولید می کند. مکانیسم واکنش در مایع یونی ۳،۱-دی -n- بوتیل ایمیدازولیوم تترا فلئوئورو بورات ([bbim]BF₄) در شمای ۲-۱ آمده است.

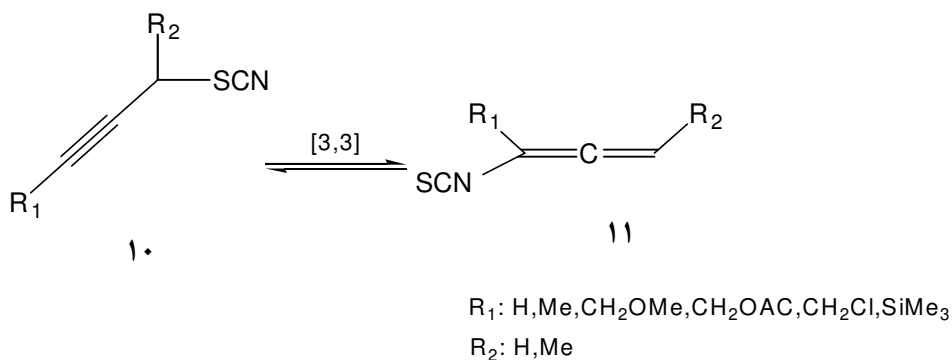
¹ Hantzsch
² Tcherinc
³ Gabriel



شمای ۱-۲: مکانیسم واکنش هانش در حضور $[bbim]BF_4$

۱-۱-۲-۲- سنتز تiazول ها از طریق حمله هسته دوست ها به آلنیل ایزوتیوسیانات ها

ترکیبات حاوی ایزوتیوسیانات نیز برای سنتز تiazولها مورد استفاده قرار می گیرند. بانرت^۱ و همکارانش از ترکیبات آلنیل ایزوتیوسیانات برای سنتز تiazولها استفاده نمودند. این ترکیبات (۱۱) از نوآرایی [۳،۳]-سیگما تروپی پروپارژیل تیوسیانات (۱۰) به دست می آید [۱۲]. این نوآرایی به ایزومریزه شدن آلنیل تیوسیانات به آلنیل ایزوتیوسیانات مشهور است و در (شمای ۱-۳) آمده است.



شمای ۱-۳: نوآرایی [۳،۳]-سیگما تروپی پروپارژیل تیوسیانات

آلنیل ایزوتیوسیانات ها (۱۱) با هسته دوست هایی از جمله آب و هسته دوست های هتروسیکل مانند آزول ها مشتقات تiazولین را تولید می کنند.

¹ Banert