

# مقایسه قابلیت گزینش پذیری سنتز اتیلن گلیکول و زیست مولکول گلیسرآلدهید از

## طریق واکنش فورموس در حلال آب و متانول

آرش وجود، محمد خدادادی مقدم\*، غلامرضا ابراهیم زاده رجائی\*، سحر مهاجری، علی شامل

گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۰/۱۹ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۶/۲۵ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۷/۱۱

### چکیده

در مقاله حاضر، ابتدا واکنش فورموس برای تولید پلی‌آل‌ها در حلال متانول و در حضور کاتالیست معدنی آروزیل (فیوم سیلیکا) مورد بررسی قرار گرفته است. مکانیسم واکنش فورموس در واقع همان تراکم آلدولی است که در محیط قلیایی انجام می‌پذیرد و وجود کاتالیزور ناهمگن آن را تسریع می‌نماید. محصولات مشاهده شده در محیط واکنش، اتیلن گلیکول و گلیسرآلدهید می‌باشند. نهایتاً گزینش‌پذیری سنتز این دو محصول پلی‌آلی با دو محصول متناظر سنتز شده از طریق واکنش فورموس در حلال آب مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفت. مطالعه حاضر نشان می‌دهد که در حضور کاتالیزور فیوم سیلیکا در حلال آب، با افزایش pH از ۷/۶ تا ۹/۳ میزان تولید اتیلن گلیکول کاهش می‌یابد، درحالی‌که تبدیل اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار اتیلن گلیکول موجود در مخلوط واکنش در pHهای قلیایی، در مقایسه با pHهای خنثی کاهش می‌یابد، ولی در مقابل، گزینش‌پذیری واکنش نسبت به تولید گلیسرآلدهید افزایش می‌یابد. تغییر حلال از آب به متانول نیز باعث کاهش تولید محصول می‌گردد. بنابراین، این امر نشان دهنده گزینش‌پذیری پایین محیط متانولی در مقایسه با محیط آبی نسبت به تولید دو محصول ۱، ۲-اتان دی‌آل و ۲، ۳-دی هیدروکسی پروپانال است.

کلمات کلیدی: پیدایش حیات، واکنش فورموس، تراکم آلدولی، حلال متانول، گزینش‌پذیری فیوم سیلیکا، پلی‌آل.

### ۱- مقدمه

آب از فراوان‌ترین و مهم‌ترین حلال‌های معدنی و قطبی روی کره زمین است که حیات بدون آن میسر نیست. در چندین آیه از قرآن کریم نیز از آب (حلال جهانی) صراحتاً به عنوان ریشه زندگی؛ هم در منشاء و پیدایش خلقت و هم در صحنه هستی و تداوم حیات؛ یاد شده است [۱-۳]. حیات بر روی زمین، به احتمال بسیار، نتیجه تعداد زیادی آزمایش‌های طبیعی است که طی آن‌ها انواع مختلف مولکول‌های آلی باهم ترکیب شده و سیستم‌های فعال پیچیده‌ای را به وجود آورده است [۴].

\* نویسنده مسئول اول: استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

gh\_rajaei@iauardabil.ac.ir

\* نویسنده مسئول دوم: استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

m\_khodadadi@iauardabil.ac.ir

پیش از پیدایش حیات، مولکول‌های حیات نظیر آمینواسیدها، هتروسیکل و مواد قندی بایستی برای تشکیل پلی‌ساکاریدها وجود داشته باشند [۵]. مونوساکاریدها یا کربوهیدرات‌ها به همراه پروتئین‌ها و چربی‌ها، اساس ماده زنده را تشکیل داده و نقش مؤثری در پیدایش حیات دارند. برای مثال، مونوساکاریدها سازنده غشای سلولی بوده و اصلی‌ترین جزء متابولیسم‌های ضروری قندها هستند [۶ و ۷]. این ترکیبات از عوامل کلیدی در سنتز نوکلئوتیدها و بسیاری از اسیدهای آمینه نیز محسوب می‌شوند. در واقع، این عوامل مهم نشان دهنده نقش قندها به عنوان مواد اولیه دخیل در پیدایش حیات هستند [۸]. چنین تصور می‌شود که سنتز پیش‌حیاتی قندها به واسطه واکنش فورموس بوده باشد [۹]. این واکنش برای پرسش در مورد منشاء حیات اهمیت شایانی دارد، چرا که مسیری بالقوه برای تولید مونوساکاریدهای پیچیده [۱۱ و ۱۰] و پایه واکنش‌های شیمیایی غیرزیستی بوده و نیز فرآیندی احتمالی برای تولید غیرزیستی قندها است [۱۲-۱۴].

برای نخستین بار در سال ۱۸۶۱، شیمیدان روس، الکساندر میخائیلوویچ باتلروف<sup>۱</sup> متوجه تشکیل مواد قندی طی واکنش فرمالدهید با یک ترکیب قلیایی ضعیف شد و واکنش فورموس را کشف کرد. مکانیسم این واکنش همان تراکم آلدولی است که در محیط‌های قلیایی و در حضور کاتالیزورهای ناهمگن تسریع می‌شود [۱۹-۱۵ و ۸]. بسیاری از ترکیبات معدنی و آلی نیز در این واکنش از خود فعالیت کاتالیزوری نشان می‌دهند. با وجود این، هیدروکسید کلسیم که برای اولین بار توسط باتلروف استفاده شد، مؤثرترین کاتالیزور این واکنش محسوب می‌شود [۲۱ و ۲۰]. به عبارتی، مطالعات انجام شده در خصوص واکنش فورموس از حیث بیان روش‌های کاتالیزوری سنتز مونوساکاریدها و پلی‌آل‌های نادر و غیرطبیعی حائز اهمیت هستند [۲۲]. بر اساس این مطالعات، یکی از موانع اولیه در تأثیرگذاری احتمالی واکنش فورموس در سنتز قند پیش‌حیاتی، یعنی ناپایداری محصول (قند)، با استفاده از سیلیکات برطرف می‌شود [۷].

واکنش فورموس در حلال‌های آبی یا غیرآبی مانند اتانول و متانول (ساده‌ترین نوع الکل‌ها) که از یک گروه متیل متصل به یک گروه هیدروکسیل تشکیل شده‌اند، قابل انجام است. متانول یا متیل‌الکل یک حلال قطبی پروتیک، سمی، سبک، بی‌رنگ، قابل اشتعال، با فراریت بالا و اسیدیته بالاتر از آب است [۲۳-۲۷]. از طرفی، قطبیت حلال بیان‌کننده توانایی آن برای پایدار کردن ذرات باردار است. از این رو، حلالی قطبی مانند آب یا متانول می‌تواند یون‌ها را به طور مؤثر حلال پوشی و پایدار کند. اثر قطبیت حلال بر واکنش‌های شیمیایی را می‌توان به دو صورت بیان کرد. نخست آنکه افزایش قطبیت حلال واکنش‌هایی را تسریع می‌کند که حالت‌گذاری آن‌ها با افزایش جدایی بار (نسبت به واکنش دهنده‌ها) همراه است. از سویی دیگر، افزایش قطبیت حلال به کند شدن واکنش‌هایی می‌انجامد که حالت‌گذاری آن‌ها با کاهش جدایی بار (نسبت به واکنش دهنده‌ها) همراه است. همچنین، ثابت دی‌الکتریک یا ثابت گذردهی نسبی برای حلال‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. این ثابت،

<sup>1</sup> Alexander Michailowitsch Butlerow

خاصیتی فیزیکی و کمیتی است که توانایی یک حلال در جداسازی زوج یون‌های مثبت و منفی را از یکدیگر نشان می‌دهد. بنابراین، ثابت دی الکتریک آب در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد (۷۸/۳) از متانول (۳۲/۷) بیشتر است [۲۸-۳۴]. شایان ذکر است، آب و متانول به ویژه محلول‌های تهیه شده از آن‌ها، در زندگی روزمره اهمیت و کاربرد فراوانی دارند. این حلال‌ها در صنایع شیمیایی، صنایع غذایی، پزشکی و غیره استفاده می‌شوند [۲۳ و ۳۵].

گزینش‌پذیری به میزانی که روش تولید را بتوان تا آن مقدار برای تعیین آنالیت‌های خاص در مخلوط‌ها بدون مزاحمت دیگر سازنده‌ها با رفتار مشابه بکار برد، مرتبط است. به عبارت دیگر، گزینش‌پذیری نشان دهنده انتخاب آنالیت موردنظر از دیگر گونه‌ها یا در واقع معیاری برای تشخیص سیگنال آنالیت از سیگنال‌های مزاحم است. هدف از بررسی گزینش‌پذیری در این مقاله هدایت واکنش فورموس در جهت افزایش حجم تولید محصول قندی مورد نظر با افزایش گزینش‌پذیری این واکنش است [۳۶-۳۹].

با توجه به این که بسیاری از پژوهشگران، واکنش فورموس را بهترین گزینه برای سنتز پیش حیاتی قندها می‌دانند [۴۰ و ۱۵]، ابتدا در این پژوهش با هدف رسیدن به چگونگی تشکیل قندها در شرایط پیش حیاتی سیاره زمین، از طریق واکنش فورموس در حلال متانول و در حضور کاتالیزور ناهمگن آروزیل (فیوم سیلیکا) یا در اصطلاح کف سیلیکا به فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_2$ ، پودر جامد سفید رنگ، بدون بو، پر حجم، کُرکی شکل و بسیار سبک می‌باشد و نیز یک ترکیب معدنی است که ماهیت اصلی آن، سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) یا دی اکسید سیلیسیم است که دارای درصد بالایی از سیلیس بوده و به عنوان مهمترین اکسید عنصر سیلیسیوم (Si) شناخته می‌شود، اقدام به سنتز اتیلن گلیکول (یک ترکیب شیمیایی آلی به شکل مایع غلیظ بی‌رنگ، بی‌بو، شیرین مزه و بسیار سمی) و مونوساکارید گلیسرآلدئید (یک آلدوتریوز با مزه شیرین به شکل جامد بی‌رنگ است و یکی از ترکیبات مهم در متابولیسم کربوهیدرات‌ها) خواهد شد. این هدف با یکی از فرضیات پیدایش حیات در زمین اولیه، مبنی بر تبدیل مواد آلی ساده به مواد آلی پیچیده و پلیمرها روی سطح زمین که بعد از سرد شدن و آرام شدن کره زمین رخ داده است، هماهنگ است [۴۴-۴۱ و ۴]. در ادامه پژوهش، پارامتر گزینش‌پذیری سنتز ۱، ۲-تان دی آل (اتیلن گلیکول) و ۲، ۳-دی هیدروکسی پروپانال (گلیسرآلدئید) در حلال آب و متانول، با استناد به نتایج یک گزارش تجربی در مورد انجام واکنش فورموس در حلال آب [۴۵]، با نتایج گزارش شده در مقاله حاضر (انجام واکنش فورموس در حلال متانول)، مورد ارزیابی و مقایسه قرار خواهند گرفت.

## ۲-بخش تجربی

## ۲-۱-مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده شامل متانول، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، آستون و سولفات سدیم بدون آب از شرکت مرک و آروزیل (کاتالیزور معدنی) از شرکت سیگما آلدریج، تهیه شدند. محلول آبی فرمالدهید ۳۷٪، و سدیم هیدروکسید که به عنوان باز قوی از آن استفاده شد، از شرکت ایرانی آروین شیمی دلتا، خریداری شدند. همچنین، از جریان پیوسته گاز نیتروژن به درون بشر سه دهانه (حاوی مخلوط واکنش) جهت شبیه‌سازی و ایجاد جو نیتروژن در داخل آن، استفاده شده است. آنالیز پلی‌آل (یک مولکول آلی با دو گروه هیدروکسیل یا بیشتر) در داخل نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GC-MS، مدل 5975C، شرکت Agilent آمریکا و جداسازی مؤثر و ملایم فاز مایع نمونه‌ها توسط عمل تبخیر، توسط دستگاه تبخیر روتاری (تبخیر کننده دوار)، مدل RE200، شرکت Bibby انگلستان، انجام شد. از طرفی، برای شناسایی و تعیین مشخصات اجزای کاتالیزور معدنی آروزیل از دستگاه FESEM، مدل MIRA III، شرکت Tescan، دستگاه آنالیز EDX کوپل شده با دستگاه FESEM مذکور و دستگاه FTIR، مدل TENSOR 27، شرکت Bruker آلمان، استفاده شد. همچنین، برای تنظیم pH واکنش فورموس از دستگاه pH متر، مدل Inolab 720، شرکت WTW آلمان و جهت کنترل دما از هیتر استیرر، مدل HO502، شرکت Bibby انگلستان و برای توزین مواد مورد نیاز از ترازو، مدل SPB55، شرکت Scatel آلمان و قبل از تزریق نمونه‌ها در دستگاه GC-MS، برای جداسازی ذرات جامد معلق در نمونه‌ها از دستگاه سانتریفیوژ، مدل ۱۵۵، شرکت زاگ شیمی ایران، استفاده شد.

## ۲-۲- روش فورموس برای سنتز پلی‌آل در حلال متانول

در این مرحله، کلیه آزمایش‌ها برای سنتز دو پلی‌آل اتیلن گلیکول و گلیسرآلدهید از طریق واکنش فورموس در یک محیط غیرآبی انجام شد. بر این اساس ابتدا، ۱۱ mL محلول آبی فرمالدهید (فرمالین) را با ۱۰۰ mL متانول به درون یک بالن سه دهانه ۲۵۰ mL منتقل کرده و به دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسانده می‌شود. سپس، محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید بر روی آن افزوده می‌شود تا pH به عدد ۷/۸ برسد و در نهایت ۰/۰۸ گرم از کاتالیزور آروزیل به درون محتویات بالن اضافه شده تا واکنش شروع شود. همچنین، از زمان شروع واکنش تا پایان آن، به یک دهانه بالن سه دهانه، مبرد (کندانسور) که انتهایش توسط مقداری پنبه آغشته به سولفات سدیم بدون آب و یک بادکنک مسدود شده، وصل می‌شود و نیز دهانه چپ آن هم کاملاً با چوب پنبه و چسب بسته می‌شود و تنها از دهانه راست آن مرتب و پیوسته گاز نیتروژن به فضای داخلی بالن سه دهانه جریان می‌یابد و دما هم در بین محدوده دمایی ۵۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد کنترل می‌شود. در ادامه، در بازه‌های زمانی مورد نظر، مقدار ۵ mL از مخلوط داخل بالن سه دهانه برداشته شده و بلافاصله با محلول ۶ نرمال اسید هیدروکلریک اسیدی شده تا واکنش متوقف شود. سپس، این نمونه‌های مایع در دستگاه تبخیر روتاری به آرامی کاملاً خشک می‌شوند تا به نمونه‌های

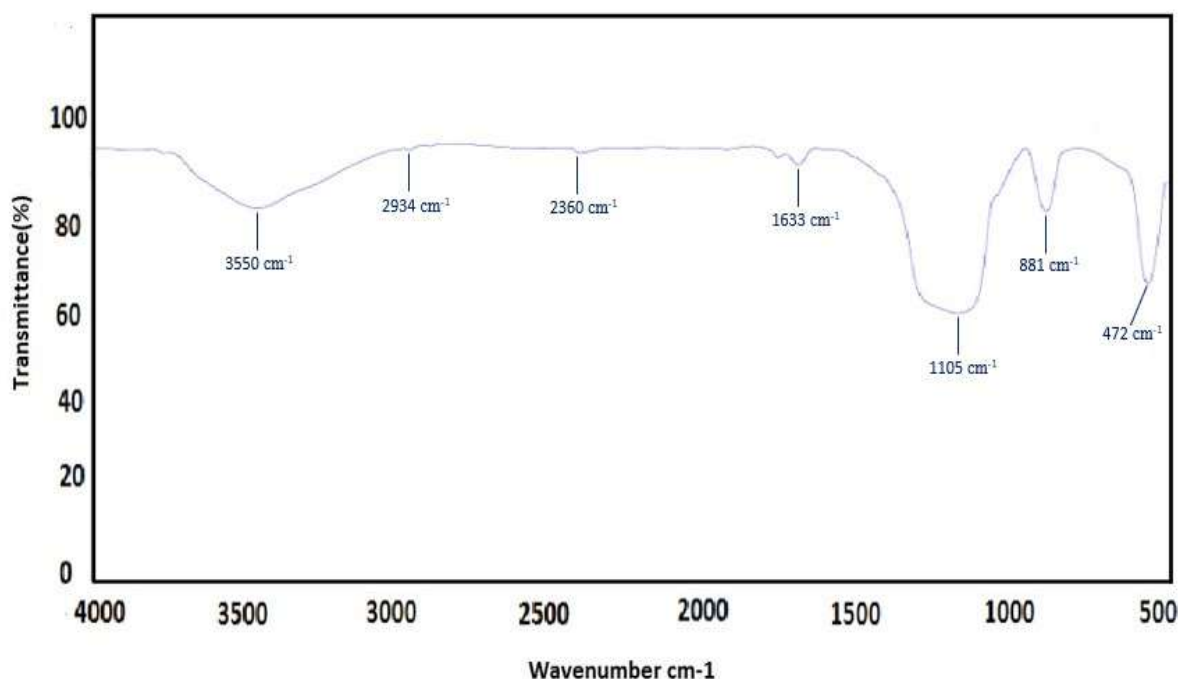
جامد سفید رنگ تبدیل شوند و بعد از حل شدن این نمونه‌های جامد در ۵ mL متانول، سانتریفیوژ می‌شوند تا مراحل آنالیز در دستگاه GC-MS انجام شود.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی و شناسایی کاتالیزور آروزیل

##### ۳-۱-۱- تحلیل طیف مادون قرمز (FTIR)

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، برای شناسایی و شرح ساختار اجزای آروزیل استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، طیف FTIR مربوط به این کاتالیزور معدنی شامل؛ یک باند جذبی پهن در ناحیه  $3550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی O-H مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح فیوم سیلیکا، یک پیک در ناحیه  $2934\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H کششی، یک پیک در ناحیه  $2360\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گاز  $\text{CO}_2$  موجود در فاز گازی [۴۶]، یک پیک در ناحیه  $1633\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی OH مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح آروزیل و سه پیک در محدوده  $1105$ ،  $881$ ،  $472\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی Si-O-Si نسبت داده می‌شوند [۴۷].

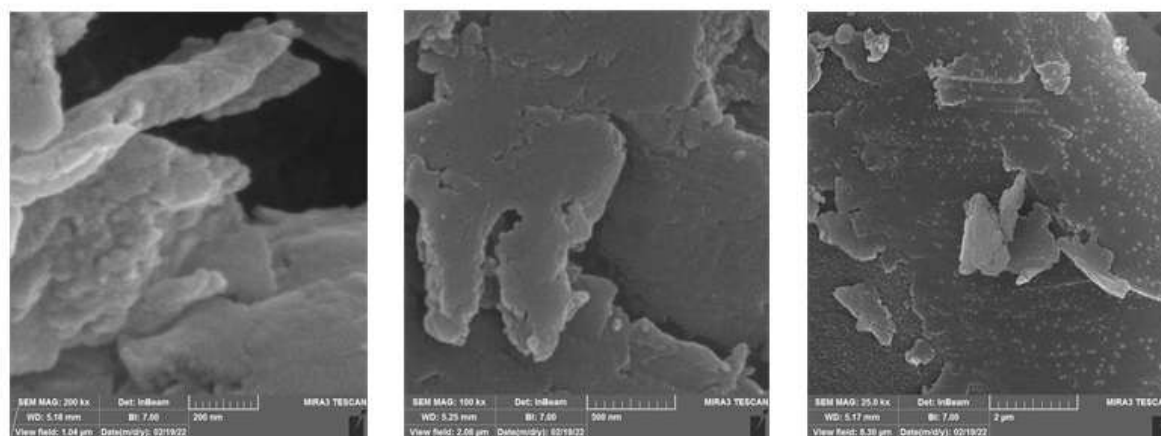


شکل ۱- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به آروزیل

#### ۳-۱-۲- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (FESEM)

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مربوط به آروزیل را با بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد. تصاویر FESEM ارائه شده نشان دهنده ساختار آمورف و غیر بلورین این ماده می‌باشد. آروزیل دارای خلل و فرج

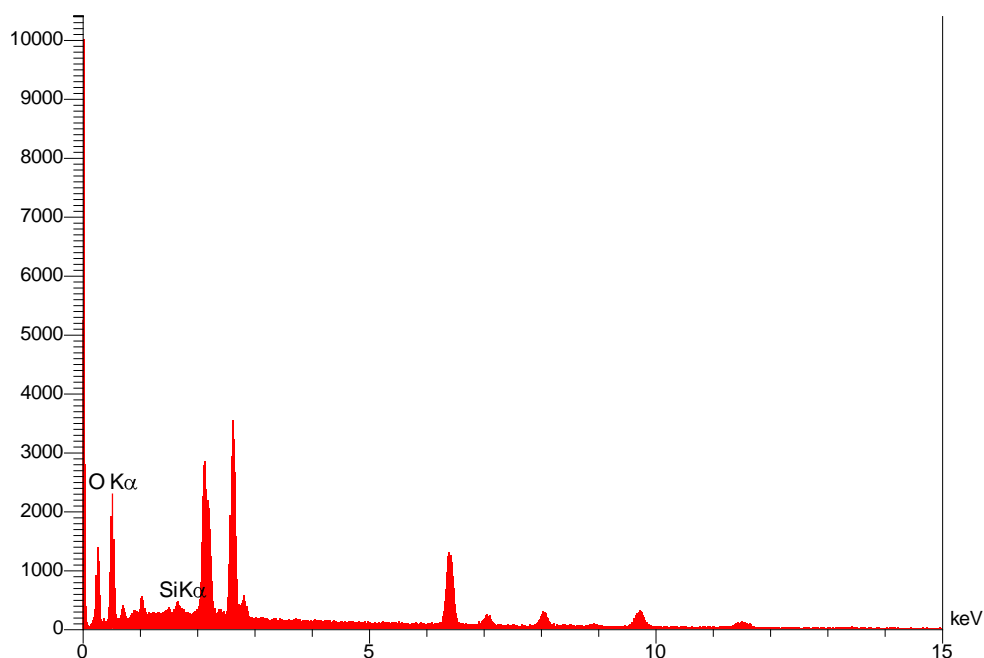
زیادی بین دانه‌های خود می‌باشد که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی به خوبی قابل رویت می‌باشد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی آروزیل

### ۳-۱-۳- بررسی طیف تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX)

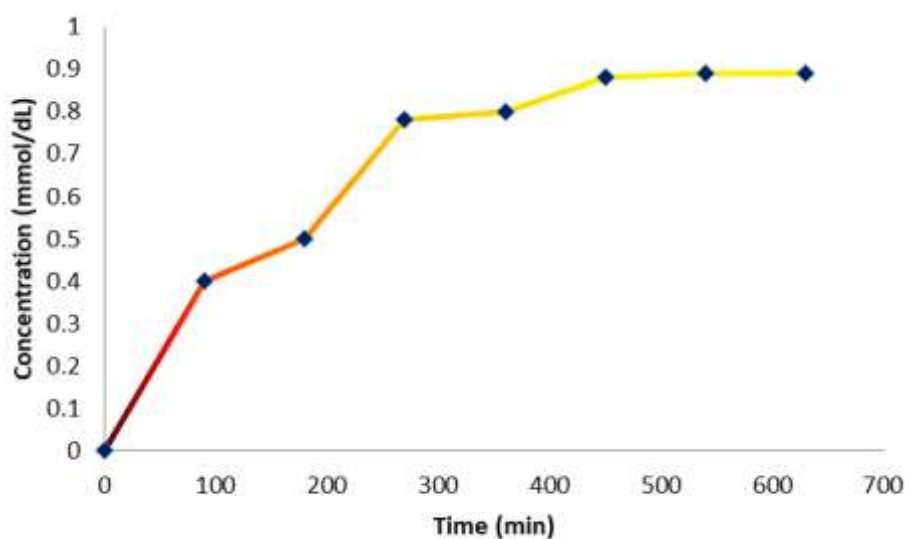
تصویر EDX در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز عنصری EDX حضور عناصر اکسیژن و سیلیسیوم را نشان می‌دهد. نتایج موجود در شکل ۳ به خوبی با فرمول شیمیایی این ماده سازگاری دارد و نشان می‌دهد که هیچ گونه شیمیایی مزاحمی در سطح ماده وجود ندارد.



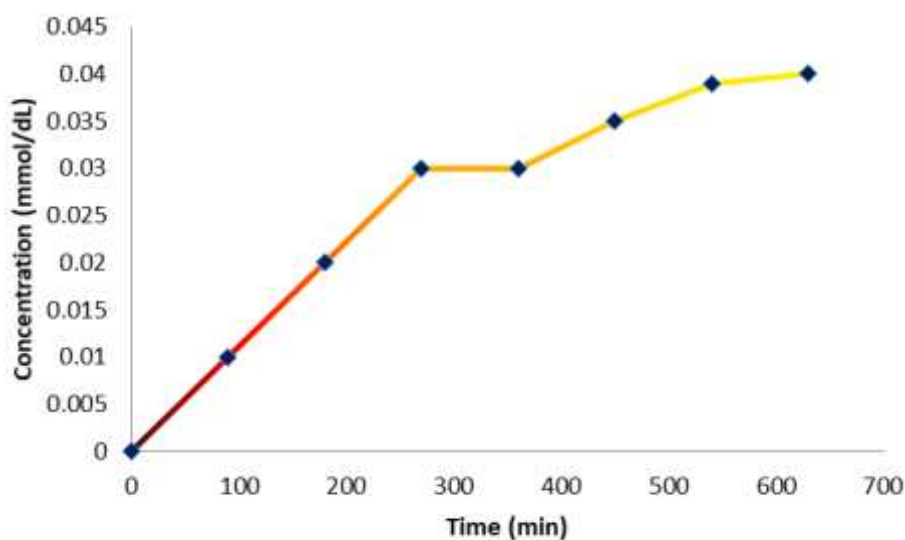
شکل ۳- تصویر طیف انرژی تفرق اشعه ایکس ساختار آروزیل

## ۲-۳- کاتالیزور آروزیل در حلال متانول

برای بررسی اثرات حلال بر تولید محصولات طبق واکنش فورموس در حضور کاتالیزور آروزیل، این واکنش در حلال متانول انجام گرفت. pH محلول در مقدار تقریبی ۷/۸ تنظیم شد. مقدار اندکی آب با محلول اسید کلریدریک وارد سیستم شده و به جز آن، هیچ آبی به سیستم افزوده نشد. نهایتاً دو محصول اصلی سنتز شده از طریق واکنش فورموس که عبارتند از ۱، ۲-تان دی‌آل (اتیلن گلیکول) و ۲، ۳-دی هیدروکسی پروپانال (گلیسرآلدئید)، برای آنالیز انتقال داده شدند. شکل‌های ۴ و ۵ نتایج حاصل از انجام واکنش فورموس در pH=7.8 و در یک محیط غیرآبی (متانول) را نشان می‌دهند.



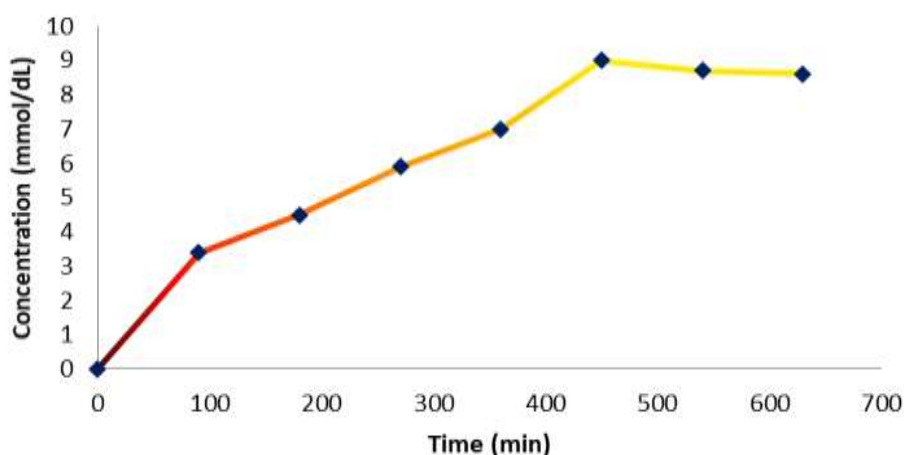
شکل ۴- تغییرات غلظت اتیلن گلیکول طی زمان در واکنش فورموس در حلال متانول



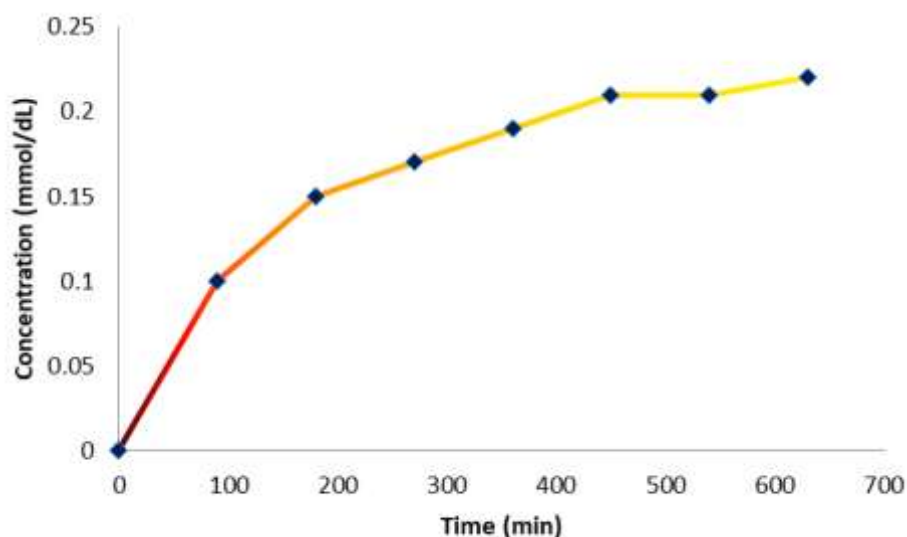
شکل ۵- تغییرات غلظت گلیسرآلدئید طی زمان در واکنش فورموس در حلال متانول

## ۳-۳- کاتالیزور آروزیل در حلال آب (pHهای مختلف)

برای بررسی اثرات حلال بر واکنش فورموس با کاتالیزور آروزیل، این واکنش در حلال آب انجام گرفت. pH محلول در مقدار تقریبی ۷/۶ تنظیم شد و همانند قبل مقادیر اتیلن گلیکول و گلیسرآلدهید در طول زمان دنبال شد. شکل‌های ۶ و ۷ نتایج حاصل از انجام واکنش فورموس را در pH=7.6 نشان می‌دهند. مقایسه این دو شکل نشان می‌دهد مقدار اتیلن گلیکول سنتز شده در این pH حدود هشتاد برابر مقدار زیست مولکول گلیسرآلدهید می‌باشد.



شکل ۶- تغییرات غلظت اتیلن گلیکول طی زمان در واکنش فورموس در pH=7.6



شکل ۷- تغییرات غلظت گلیسرآلدهید طی زمان در واکنش فورموس در pH=7.6

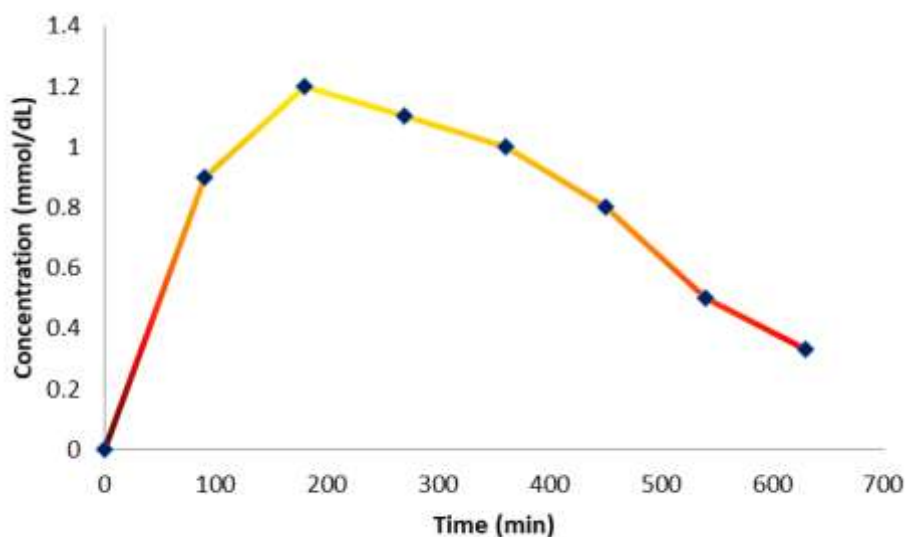


شکل ۶ نشان دهنده سنتز اتیلن گلیکول در واکنش فورموس می‌باشد. مقدار اتیلن گلیکول از ابتدای واکنش در مخلوط افزایش می‌یابد تا به مقدار بیشینه ۹ میلی مول بر دسی لیتر در زمان ۴۵۰ دقیقه برسد. ادامه واکنش تا زمان ۶۳۰ دقیقه نشان دهنده کاهش اندکی در مقدار اتیلن گلیکول داخل مخلوط می‌باشد، به طوریکه مقدار این ماده در غلظت ۸/۶ میلی مول بر دسی لیتر به حالت پایدار می‌رسد.

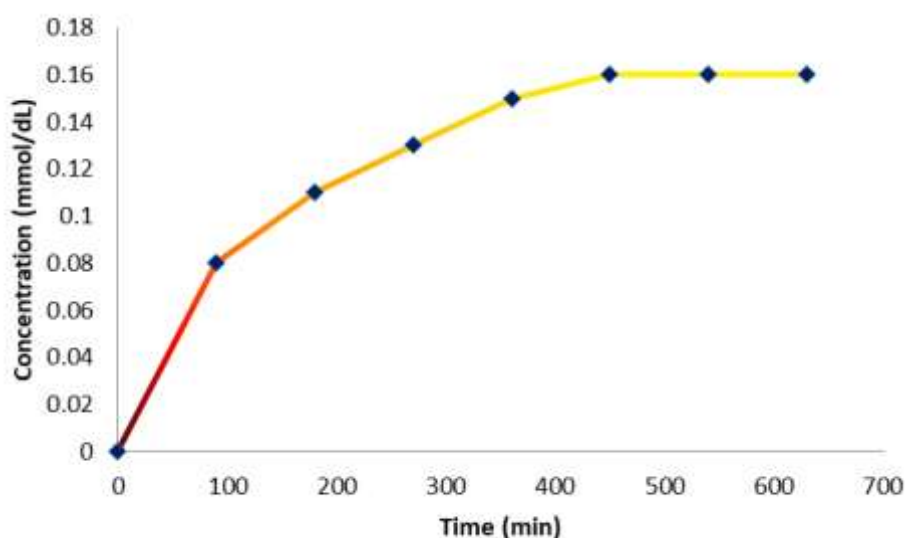
با توجه به مکانیسم واکنش فورموس و اینکه پلی‌آل‌های با تعداد کربن زیاد از پلی‌آل‌های با تعداد کربن کمتر ساخته می‌شوند، دلیل این کاهش اندک و رسیدن به حالت پایا در زمان‌های بالا را می‌توان به حصول تعادل در سرعت سنتز اتیلن گلیکول و سرعت تبدیل آن به گلیسرآلدهید نسبت داد.

شکل ۷ مقدار گلیسرآلدهید سنتز شده در فرآیند فورموس را نشان می‌دهد. اهمیت این ماده به حضور آن در فرآیندهای زیستی موجودات زنده امروزی می‌باشد. با توجه به شکل ۷ مشخص است که مقدار گلیسرآلدهید حین فرآیند به آرامی افزایش یافته و به مقدار ۰/۲۲ میلی مول بر دسی لیتر می‌رسد و در این غلظت حالت پایا ایجاد می‌گردد. دلیل چنین رفتاری ایجاد تعادل در سرعت تولید اتیلن گلیکول و سرعت تبدیل آن به گلیسرآلدهید می‌باشد.

نسبت غلظت اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید در  $\text{pH}=7.6$  در حالت پایا حدود ۳۹ می‌باشد. بدین معنی که در این  $\text{pH}$  حدود ۳۹ برابر گلیسرآلدهید تولیدی، اتیلن گلیکول بدست می‌آید. این فرآیند در شرایط مذکور می‌تواند به عنوان فرآیندی جهت تولید صنعتی اتیلن گلیکول نیز در نظر گرفته شود.



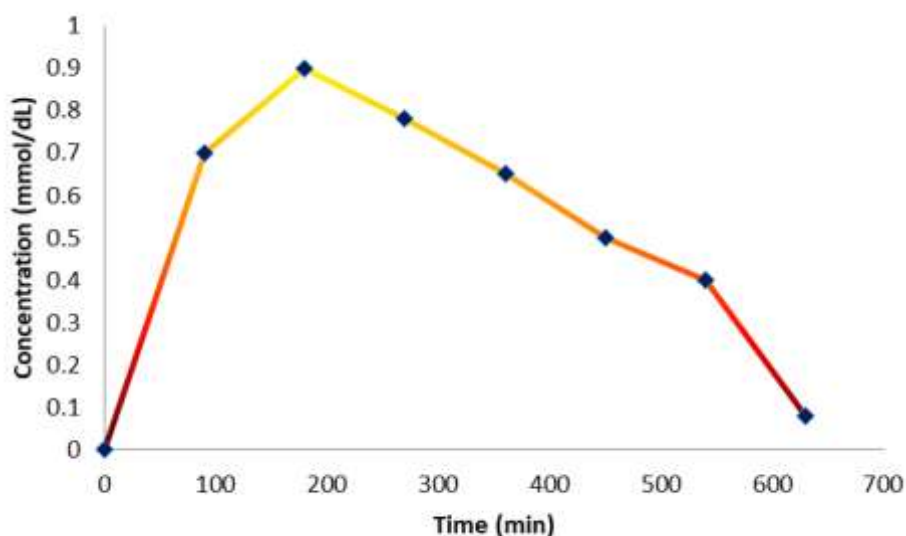
شکل ۸- تغییرات غلظت اتیلن گلیکول طی زمان در واکنش فورموس در  $\text{pH}=8.6$



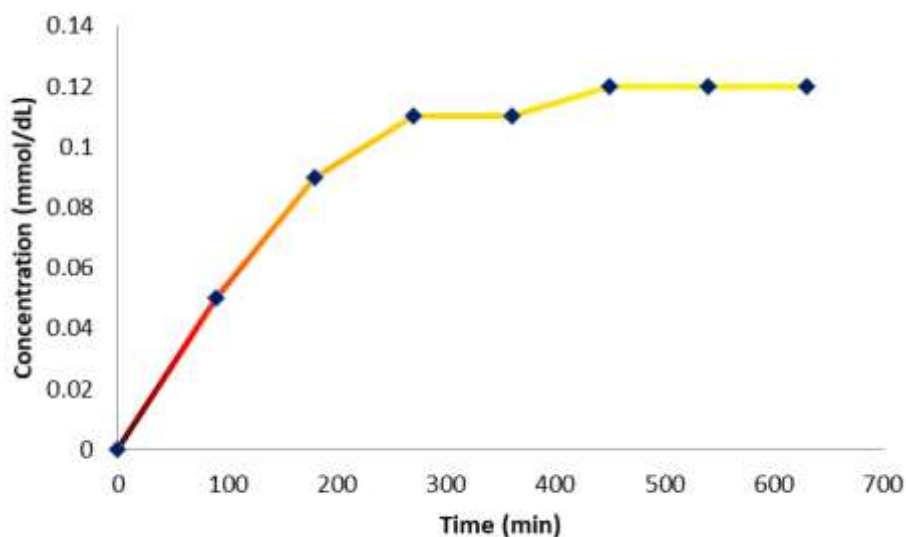
شکل ۹- تغییرات غلظت گلیسرآلدهید طی زمان در واکنش فورموس در pH=8.6

در شکل ۸ مقدار اتیلن گلیکول تولیدی حین فرآیند فورموس در pH=8.6 مشاهده می‌گردد. مقایسه شکل ۸ با شکل ۶ دو مطلب را به روشنی آشکار می‌نماید. مورد اول کاهش قابل توجه مقدار اتیلن گلیکول تولیدی در pH=8.6 نسبت به pH=7.6 می‌باشد. بیشینه مقدار اتیلن گلیکول تولیدی در pH=8.6 حدود ۷/۵ برابر کمتر از بیشینه اتیلن گلیکول تولیدی در pH=7.6 می‌باشد. این یافته به روشنی نشان می‌دهد که افزایش pH باعث کاهش تولید اتیلن گلیکول در محلول می‌گردد. شکل ۹ نشان دهنده میزان تولید مونوساکارید گلیسرآلدهید در pH=8.6 می‌باشد. مقدار گلیسرآلدهید تولیدی در فرآیند فورموس طی زمان به صورت پیوسته افزایش می‌یابد و نهایتاً به مقدار ۰/۱۶ میلی مول بر دسی لیتر می‌رسد. اما مقایسه نسبت اتیلن گلیکول تولیدی به گلیسرآلدهید تولیدی (بیشینه تولید هر دو ماده) در pHهای ۷/۶ و ۸/۶ نکته جالبی را آشکار می‌نماید. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد نسبت اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید در pH=7.6 ۳۹ برابر است، اما این نسبت در pH=8.6 به حدود ۷/۵ می‌رسد.

این یافته‌ها نشان می‌دهند که افزایش pH اثری منفی بر تولید اتیلن گلیکول گذاشته و مقدار تولید این ماده را حدود ۷/۵ برابر کمتر کرده است، اما بر مقدار تبدیل اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید تأثیر مثبتی داشته و باعث افزایش حدود ۵/۲ برابری نسبت گلیسرآلدهید به اتیلن گلیکول در مخلوط واکنش می‌گردد. به عبارت دیگر، افزایش pH باعث کاهش میزان تبدیل ماده اولیه (فرمالدهید) و افزایش گزینش پذیری تولید محصول نهایی (گلیسرآلدهید) می‌گردد. افت شدید غلظت اتیلن گلیکول در شکل ۸ را نیز می‌توان به افزایش تبدیل آن به گلیسرآلدهید نسبت داد.



شکل ۱۰- تغییرات غلظت اتیلن گلیکول طی زمان در واکنش فورموس در pH=9.3



شکل ۱۱- تغییرات غلظت گلیسرآلدهید طی زمان در واکنش فورموس در pH=9.3

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب تولید اتیلن گلیکول و گلیسرآلدهید را در pH=9.3 نشان می‌دهند. مقایسه شکل ۱۰ با شکل‌های ۶ و ۸ نشان دهنده الگویی مشابه می‌باشد. بدین صورت که افزایش pH باعث کاهش مقدار اتیلن گلیکول تولیدی به ۰/۹ میلی مول در دسی لیتر شده و در عین حال، پس از اینکه مقدار اتیلن گلیکول در زمان ۱۸۰ دقیقه به بیشینه مقدار خود می‌رسد، به صورت پیوسته با زمان کاهش می‌یابد. تفاوت عمده نمودار شکل ۱۰ با شکل‌های ۶ و ۸ در این است که کاهش تولید اتیلن گلیکول با تغییر pH محیط از ۷/۶ به ۸/۶ حدود ۷/۵ برابر و با تغییر pH از ۸/۶ به ۹/۳ حدود ۱/۳ برابر می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که حساسیت واکنش فورموس به pH در pH‌های بالاتر کاهش می‌یابد.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که مقدار گلیسرآلدهید در طول واکنش افزایش می‌یابد و به مقدار ثابت ۰/۱۲ میلی مول بر دسی لیتر می‌رسد. این مقدار کمتر از مقدار نهایی گلیسرآلدهید تولیدی در pH های ۸/۶ و ۷/۶ می‌باشد. نسبت اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید (مقادیر بیشینه هر دو ماده) در pH=9.3 حدود ۷/۵ می‌باشد که مشابه pH=8.6 است. همچنین، از مقایسه نتایج بدست آمده در pH=9.3 با pH های قبلی در محیط آبی مشاهده شد که افزایش pH از ۷/۶ به ۸/۶ باعث کاهش میزان تبدیل فرمالدهید و همزمان افزایش گزینش‌پذیری تولید گلیسرآلدهید می‌شود. افزایش بیشتر pH از ۸/۶ به ۹/۶ تنها به کاهش میزان تبدیل فرمالدهید می‌انجامد و تأثیر محسوسی بر گزینش‌پذیری فرآیند ندارد [۴۵].

#### ۴-۳- مقایسه گزینش‌پذیری اتیلن گلیکول و زیست مولکول گلیسرآلدهید در حلال آب و متانول

شکل ۴ نشان دهنده مقدار اتیلن گلیکول تولیدی در حلال متانول در طول زمان می‌باشد. مقایسه این شکل با محیط آبی نشان می‌دهد که مقدار اتیلن گلیکول تولیدی در محیط متانولی کمتر از محیط آبی می‌باشد. مقایسه بین شکل‌های ۴ و ۶ (که pH نزدیک به هم دارند) نشان دهنده کاهش تولید بیش از ده برابری اتیلن گلیکول در محلول متانولی می‌باشد. در عین حال کاهش محسوسی در مقدار اتیلن گلیکول تولیدی در حلال متانول در طول زمان دیده نمی‌شود.

در شکل ۵ تولید مونوساکارید گلیسرآلدهید در حلال متانول نشان داده شده است. مقدار گلیسرآلدهید تولیدی در این شرایط بسیار کمتر از محیط آبی می‌باشد. مقایسه شکل ۵ با شکل ۷ (با pH نزدیک به هم) نشان دهنده کاهش حدود ۵/۵ برابری مقدار گلیسرآلدهید تولیدی می‌باشد. بررسی شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد که در حلال متانول، مقدار تولید اتیلن گلیکول و هم مقدار گلیسرآلدهید، هر دو کاهش می‌یابد. نسبت اتیلن گلیکول به گلیسرآلدهید نیز در حلال متانول بیش از ۲۲ برابر می‌باشد که نشان دهنده گزینش‌پذیری پایین محیط متانولی نسبت به تولید گلیسرآلدهید است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

واکنش فورموس یک واکنش شیمیایی بر اساس مکانیسم تراکم آلدولی می‌باشد که طی آن ترکیبات آلدیدی با کربن کم به ترکیبات پلی‌آل با کربن بیشتر تبدیل می‌شوند. این فرآیند به عنوان پایه برای واکنش‌های شیمیایی غیر زیستی تولید کربوهیدرات‌ها شناخته می‌شود. این واکنش در محیط قلیایی و در حضور کاتالیزور ناهمگن تسریع می‌گردد. همچنین این واکنش، گامی به سوی حیات و اغلب به عنوان یک منبع قندی به تصویر کشیده می‌شود و تحت تأثیر عوامل زیادی در محیط پیرامونش، مانند نوع حلال، دما، درجه قلیایی بودن، مواد معدنی و ... قرار دارد [۵۲-۴۸ و ۱۵]. در این پژوهش واکنش فورموس در حضور کاتالیزور معدنی آروزیل و در حلال متانول انجام گرفته است. محصولات مشاهده شده شامل اتیلن گلیکول و زیست مولکول گلیسرآلدهید می‌باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که گزینش‌پذیری تولید گلیسرآلدهید در حلال متانول نسبت به حلال آبی با pH=7.6 بالاتر، اما نسبت به مابقی pHها پایین‌تر می‌باشد. بطور کلی، مقدار محصول تولیدی در حلال متانول در مقایسه

با حلال آب کمتر می‌باشد. بنابراین، این امر نشان دهنده‌ گزینش‌پذیری پایین محیط متانولی در مقایسه با محیط آبی نسبت به تولید دو محصول اتیلن گلیکول و گلیسرآلدهید است. در خاتمه قابل ذکر است، با نگرش به اهمیت بارز آب در پیدایش حیات به تأیید قرآن کریم این منبع جاوید و جامع و حیانی و با استناد به گزارشات علمی اخیر، بطور کلی استفاده از حلال آبی برای انجام واکنش فورموس در جهت تولید قندها، در مقایسه با حلال سمی و بسیار فرآر متانول، قابل قبول‌تر و مناسب‌تر ارزیابی می‌شود.

#### ۵- تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از رساله دکتری آرش وجود در دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل می‌باشد.

#### ۶- مراجع

- [1] A. Pross, *What is Life? How Chemistry Becomes Biology*, Oxford University Press, Oxford (2012) 82.
- [2] J.N. Jensen, *A Problem-Solving Approach to Aquatic Chemistry*, 1st ed., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, (2003) 8.
- [3] M.A. Siraj and M.A.K. Tayab, *Water in Islam*, In *Water and Scriptures*, K.V. Raju and S. Manasi (eds), Springer, Heidelberg, (2017) 21.
- [4] D.W. Deamer and J.P. Guruswamy-Thangavelu, *Chemistry and Physics of Primitive Membranes*, In *Prebiotic Chemistry from Simple Amphiphiles to protocell Models*, P. Walde (ed), Springer, Heidelberg, (2005) 2.
- [5] J.B. Lambert and S.A. Guruswamy-Thangavelu, *The Role of Silicates in the Synthesis of Sugars Under Prebiotic Conditions*, In *Bio-Inspired Silicon-Based Materials*, P.M. Zelisko (ed), Springer, Heidelberg, (2014) 14.
- [6] O. Pestunova, A. Simonov, V. Snytnikov, V. Stoyanovsky and V. Parmon, *Adv. Space Res.* **36** (2005) 214.
- [7] K. Niaza, F. Khanb and M. Ajmal Shah, *Analysis of Carbohydrates (Monosaccharides, Polysaccharides)*, In *Recent Advances in Natural Products Analysis*, 1st ed., A. Sanches Silva, F. Seyed Nabavi, M. Saeedi and M. Seyed Nabavi (eds), Elsevier, Amsterdam, (2020) 621.
- [8] J.B. Lambert, S.A. Guruswamy-Thangavelu and K. Ma, *Science.* **327** (2010) 984.
- [9] A.L. Weber, *J. Mol. Evol.* **35** (1992) 1.
- [10] Z. Iqbal and S. Novalin, *Curr. Org. Chem.* **16** (2012) 769.
- [11] A.K. Eckhardt, R.C. Wende and P.R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 12333.
- [12] M. Masaoka, T. Michitaka and A. Hashidzume, *Beilstein J. Org. Chem.* **12** (2016) 2663.
- [13] N.W. Gabel and C. Ponnampereuma, *Space Life Sci.* **1** (1968) 64.
- [14] P.M. Gardner, K. Winzer and B.J. Davis, *Nat. Chem.* **1** (2009) 377.

- [15] A. Omran, C. Menor-Salvan, G. Springsteen and M. Pasek, *Life*. **10** (2020) 125.
- [16] T. Mizuro and A.H. Weiss, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **29** (1974) 173.
- [17] A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **120** (1961) 295.
- [18] J. Castells, F. Lopez-Calahorra and F. Geijo, *Carbohydr. Res.* **116** (1983) 197.
- [19] F. Dinger and U. Platt, *Front. Sustain. Food Syst.* **4** (2020) 905.
- [20] T.I. Khomenko, M.M. Sakharov and O.A. Golovina, *Russ Chem. rev.* **49** (1980) 570.
- [21] A.N. Simonov, O.P. Pestunova, L.C. Matvienko, V.N. Snytnikov, O.A. Snytnikova, Y.B. Tsentalovich and V.N. Parmon, *Adv. Space Res.* **40** (2007) 1634.
- [22] I.V. Delidovich, A.N. Simonov, O.P. Taran and V.N. Parmon, *ChemSusChem*. **7** (2014) 1833.
- [23] Y. Shigemasa, T. Taji and C. Sakazawa, *J. Catal.* **58** (1979) 296.
- [24] Y. Shigemasa, S. Akagi, E. Waki and R. Nakashima, *J. Catal.* **69** (1981) 58.
- [25] M. Huč, G. Žakelj and T. Urbič, *Acta Chim Slov.* **62** (2015) 524.
- [26] G. Ebrahimzadeh Rajaei and A. Vojood, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*. **38** (2019) 91.
- [27] S. Lamour, S. Pallmann, M. Haas and O. Trapp, *Life*. **9** (2019) 52.
- [28] G Ebrahimzadeh-Rajaei and M Yahyavi Ghasem Gheshlaghi, *Studying the Acidic Dissociation Constants of Cytosine in Bbinary of Methanol and Water*. 3rd National Conference & 1rd International Conference on Applied Researches in Chemistry and Chemical Engineering, 2016 Apr 3, Iran. Tehran: Malek Ashtar University of Technology.
- [29] A.P. Gregory and R.N. Clarke, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 1506.
- [30] F. Gharib, A. Farajtabar, A. Masteri Farahani and F. Bahmani, *J. Chem. Eng. Data.* **55** (2010) 327.
- [31] F. Gharib, M. Jabbari, A. Farajtabar, and A. Shamel, *J. Chem. Eng. Data.* **53** (2008) 1772.
- [32] F. Gharib and F. Sadeghi, *Appl. Organometal. Chem.* **21** (2007) 218.
- [33] J.N. Jensen, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed., Cengage Learning, Boston, (2003) 197.
- [34] M. Mohsen-Nia, H. Amiri and B. Jazi, *J. Solution Chem.* **391** (2010) 701.
- [35] J.C. Soetens and P.A. Bopp, *J. Phys. Chem. B.* **119** (2015) 8593.
- [36] T. Michitaka, T. Imai and A. Hashidzume, *Polymers.* **9** (2017) 549.
- [37] Y. Shigemasa, M. Kawahara, C. Sakazawa, R. Nakashima and T. Matsuura, *J. Catal.* **62** (1980) 701.
- [38] T. Matsumoto and S. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* (1982) 1975.
- [39] A.A. Morozov, *React. Kinet., Mech. Catal.* **46** (1992) 71.
- [40] T. Imai, T. Michitaka and A. Hashidzume, *Beilstein J. Org. Chem.* **12** (2016) 2668.
- [41] S.R. Azimi Pirsaraei, H. Asilian Mahabadi, A. Jonidi Jafari, Z. Farahmandkia and J. Taran, *J. of Applied Chemistry.* **9** (2015) 21, in Persian.

- [42] A.D. Mckee, M. Solano, A. Saydjari, C.J. Bennett, N.V. Hud and T.M. Orlando, *Chem Bio Chem.* **19** (2018) 1913.
- [43] F. Khanmohammadi, S.N. Azizi and B.M. Razavi Zadeh, *J. of Applied Chemistry.* **16** (2021) 165, in Persian.
- [44] A. Pérez-Villaa, F. Pietruccia and A.M. Saitta, *Phys. Life Rev.* **34-35** (2020) 105.
- [45] A. Vojood, M. Khodadadi-Moghaddam, G. Ebrahimzadeh-Rajaei, S. Mohajeri and A. Shamel, *Chem Methodol.* **5** (2021) 422.
- [46] K.M. Li, J.G. Jiang, S.C. Tian, X.J. Chen and F. Yan, *J. Phys. Chem. C.* **118** (2014) 2454.
- [47] V. Jafari and A. Allahverdi, *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.* **47** (2014) 105.
- [48] H.J. Kim, A. Ricardo, H.I. Illangkoon, M.J. Kim, M.A. Carrigan, F. Frye and S.A. Benner, *J Am Chem Soc.* **133** (2011) 9457.
- [49] M. Mostakhdemin Hosseini, E. Kolvari, M. Vahidian and R. Bagheri, *J. of Applied Chemistry.* **11** (2016) 109.
- [50] S. Nitta, Y. Furukawa and T. Kakegawa, *Orig Life Evol Biosph.* **46** (2016) 189.
- [51] Y. Furukawa, A. Nitta, C. Abe, T. Kakegawa, H.J. Kim and S.A. Benner, *Jpn Geosci Union.* **6** (2018) 1.
- [52] A.S. Benner, H.J. Kim and M.A. Carrigan, *Acc Chem Res.* **45** (2012) 2025.

