

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی نانواسپینل‌های $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ در ترشیوبوتیل‌دار کردن پاراکرزول

رضا فارغی علمداری^{1*}، زهرا حسین آبادی²

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: 89/12/4، تاریخ پذیرش: 90/3/25)

چکیده

استفاده از آنتی اکسیدان‌ها در فرمول‌بندی پیشران‌های کامپوزیتی به منظور حفظ پایداری پیشرانه در طول مدت انبارداری اجتناب ناپذیر می‌باشد. در این مقاله، روش سنتز حد واسط 2- ترشیوبوتیل - 4- متیل فنل برای تولید آنتی‌اکسیدان A.O.2246 در حضور کاتالیست نانواسپینل بررسی شده است. ترشیوبوتیل‌دار کردن کاتالیستی پاراکرزول با استفاده از عامل‌های آلکیل‌دار کردن متیل - ترشیوبوتیل اتر و ترشیوبوتیل الکل به عنوان تابعی از دما، نسبت مولی مواد اولیه، نوع و مقدار کاتالیست، زمان و حلال با نانواسپینل‌های $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x=0-1$) مورد بررسی قرار گرفته است. این کاتالیست‌ها با روش هیدروترمال سنتز شدند. ترشیوبوتیل‌دار کردن پاراکرزول دو محصول یعنی 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول و 6و2- دی ترشیوبوتیل پاراکرزول را داد. رابطه خوبی بین فعالیت، بر حسب تبدیل پاراکرزول و گزینش‌پذیری محصولات در مورد این واکنش، و خصوصیات اسید- بازی کاتالیست بدست آمده است. $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ فعال‌ترین کاتالیست بدون در نظر گرفتن عامل آلکیل‌دار کردن است. تنها محصول این واکنش 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول با گزینش‌پذیری 100% و تبدیل پاراکرزول با بهره 70% است. این نتایج اهمیت ترکیب 1:1 از Cu و Co و ضرورت غلظت‌های بهینه‌ای از اسید- باز را برای این واکنش نشان داد. مشخصات این کاتالیست‌ها با استفاده از روش SEM, FT-IR, XRD مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: سوخت جامد مرکب، سنتز A.O.2246، ترشیوبوتیل‌دار کردن، آنتی اکسیدان، $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ، نانواسپینل، کاتالیست.

1- مقدمه

بوتیل فنل (2)، و نقطه ذوب $123-127^\circ C$ ، پودر سفیدرنگی متمایل به صورتی است که دارای کاربردهای فراوانی در صنایع نظامی و غیر نظامی می‌باشد [1]. از جمله کاربردهای غیرنظامی این ترکیب می‌توان به کاربرد آن به عنوان آنتی‌اکسیدان و پایدار کننده در صنایع لاستیک‌سازی و پلاستیک‌سازی اشاره کرد. همچنین از این ترکیب در تولید رزین‌ها و مواد صنعتی به وفور استفاده می‌شود [2]. در صنایع نظامی نیز از این ترکیب به عنوان پایدار کننده رزین HTPB و افزایش طول عمر سوخت جامد مرکب استفاده می‌گردد [3-6].

پیشرانه مرکب، از سه جزء اصلی و بنیادی اکسید کننده، سوخت و بایندر تشکیل می‌شود. هر کدام از این اجزاء، نقش ویژه‌ای را در فرمول بندی پیشرانه ایفا می‌کنند. رزین پلی بوتادی‌ان با هیدروکسیل انتهای³ (HTPB) متداول‌ترین بایندر در پیشران‌های جامد مرکب مورد استفاده در موشک‌ها و راکت‌ها می‌باشد. آنتی اکسیدان‌های مختلفی جهت ممانعت از زوال⁴ رزین HTPB مورد آزمون و استفاده قرار گرفته‌اند. آنتی‌اکسیدان A.O.2246 با نام شیمیایی 2' و 2- متیلن بیس (4- متیل 6- ترشیو

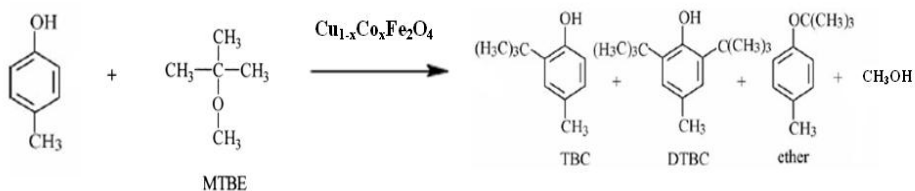
* E-mail: reza_fareghi@yahoo.com

3- Hydroxy Terminated Polybutadiene

4- Aging

1- دانشیار

2- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی



شکل 1- طرح واکنش ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول.

به خصوصیات اسیدی و بازی کاتالیست، نسبت مولی واکنشگرها و نوع عامل آلکیلاسیون وابسته است. این بررسی‌ها نشان داد که همیشه رقابتی بین O و C- آلکیلاسیون وجود دارد و اینکه خصوصیات اسید- بازی کاتالیست نقش مهمی در گزینش پذیری محصولات بازی می‌کند. به دلیل اینکه اسپینل‌ها خواص کاتالیزوری فوق‌العاده‌ای دارند و همچنین به دلیل وجود حفره‌های خالی در ساختارشان می‌توانند به عنوان اسید لوئیس به کار روند، بنابراین به عنوان کاتالیزور در واکنش- های ترشیوبوتیل دار کردن که از دسته واکنش‌های آلکیلاسیون می‌باشند، از آنها استفاده می‌شود. طرح واکنش در شکل 1 نشان داده شده است. آلومینات‌ها به این دلیل به ساختار اسپینل شناخته می‌شوند که مشابه با اسپینل طبیعی $MgAl_2O_4$ هستند. اسپینل‌ها ذاتاً یونی هستند. مواضع خاصی که با کاتیون‌ها اشغال می‌شوند، توسط چندین فاکتور شامل نوع پیوند کووالانسی (مانند Zn در مواضع تتراهدرال) و انرژی پایداری میدان بلور کاتیون‌های فلزات واسطه، تحت تأثیر قرار می‌گیرند. امکان تشکیل ساختار اسپینل در بسیاری از ترکیب‌های کاتیونی وجود دارد، تقریباً تنها شرط لازم این است که هر سه کاتیونی که با هم ترکیب می‌شوند، دارای بار کلی مثبت هشت باشند، تا بار آنیون‌ها را موازنه کنند. ساختار ایده‌آل اسپینل‌ها را می‌توان به این صورت توصیف کرد که آرایه‌ای از اتم‌های اکسیژن مکعبی تنگ‌چین را تشکیل می‌دهند که یک هشتم مواضع تتراهدرال و نیمی از مواضع اکتاهدرال توسط کاتیون‌ها اشغال می‌شوند [13].

برای اولین بار اسپینل‌های سنتزی در قرن هجدهم میلادی سنتز شدند. ثابت شده است که فریت‌های با ساختار از نوع اسپینل برای بسیاری از واکنش‌های آلکیلاسیون آروماتیک مانند آلکیلاسیون فنول، متیلاسیون آنیلین و متیلاسیون پیریدین فعال هستند. تأثیر کاتالیستی این سیستم‌ها به دلیل توانایی مهاجرت یون‌های فلزی بین

آنتی‌اکسیدان A.O.2246 یک ترکیب فنلی است که با دادن یک رادیکال هیدروژن به رادیکال پر اکسی پلیمر، به رادیکال پایدارتری تبدیل می‌شود.

واکنش کاتالیستی فنول و کرزول‌ها با ترشیو- بوتیل الکل، ایزوبوتن و متیل- ترشیو- بوتیل اتر کاربردهای مهمی دارد. زیرا محصولات C-آلکیل، مانند مشتقات مونو-ترشیو- بوتیل متا-کرزول‌ها، پیش ماده‌هایی برای تعدادی از آنتی‌اکسیدان‌های مهم تجاری و عوامل محافظ نور هستند [6-12]. از آلکیلاسیون پارا-کرزول با ترشیو- بوتانول، دو ترکیب 2-ترشیو- بوتیل- پارا- کرزول و 2و6- دی- ترشیو- بوتیل- پارا- کرزول تولید می‌شود [8]. هیدروکسی تولوئن بوتیل شده¹ یک آنتی‌اکسیدان شناخته شده و ماده خام اصلی برای ساخت رزین‌های فنول- فرمالدئید محلول در روغن است [14].

به طور کلی محصولات فنول آلکیل‌شده به عنوان مواد خام برای ساخت انواعی از رزین‌ها، پوشش‌های سطحی بادوام، جلاها، لعاب سیم‌ها، رنگدانه‌های چاپ، عوامل فعال سطحی، مواد شیمیایی لاستیک، آنتی‌اکسیدان‌ها، قارچ‌کش‌ها، افزودنی‌های نفتی، مواد شیمیایی کشاورزی، حد واسطه‌های دارویی، پلیمرهای گرما- سخت، عامل‌های حفاظتی برای پلیمرها و مواد عطری استفاده می‌شوند [7و4].

اشکالاتی مانند گزینش پذیری پایین، قیمت خیلی بالا، خوردگی راکتور و تشکیل محصولات فرعی که در روش‌های معمول پیش می‌آیند، می‌توانند با استفاده از کاتالیست‌های اکسید جامد اسید- بازی بر طرف شوند. ماهیت اسید- بازی اکسیدهای مختلط، شناسی برای بررسی این واکنش به وسیله تغییر خصوصیات کاتالیستی آنها فراهم می‌کند. ثابت شده است که از بین اکسیدهای مختلف، اکسیدهای فلزی واسطه بر پایه اکسید آهن در ترکیب با اکسیدهای فلزی دیگر، برای اور-تو- آلکیلاسیون فعالتر و انتخابی‌تر باشند. واکنش

گاز ایزوبوتن و مخلوط کرزول‌ها در دسترس باشد، روش مقرون به صرفه‌ای است. از معایب این روش، می‌توان به تولید محصولات جانبی، خالص‌سازی محصول، پیچیدگی فرآیند تولید، استفاده از تجهیزات خاص تولید و راندمان بسیار پائین محصول واسط اشاره کرد.

روش دیگری که برای سنتز حد واسط 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل گزارش شده است بر اساس فرآیند آلکیلاسیون فریدل کرافتس و واکنش با ترشیو بوتیل کلرید در حضور کاتالیزور AlCl_3 می‌باشد [15]. استفاده از این روش علیرغم سادگی و سرعت واکنش بالا به علت داشتن معایبی نظیر تولید محصول جانبی 2 و 6- دی ترشیو بوتیل-4- متیل فنل، پائین بودن راندمان تولید محصول اصلی، ایجاد خوردگی، شرایط سخت واکنش (به دلیل فعالیت زیاد AlCl_3) و در دسترس نبودن ترکیب ترشیو بوتیل کلرید به عنوان ماده اولیه، کمتر می‌باشد [16].

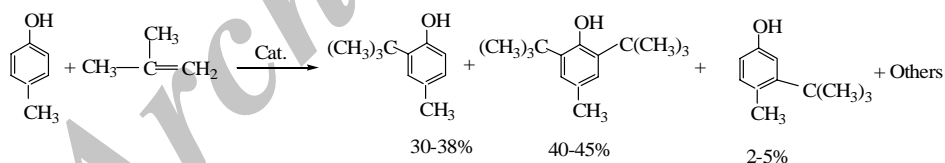
به دلایل در دسترس نبودن ایزوبوتن عموماً از ترشیو بوتیل الکل و متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) به عنوان منبع تولید ایزوبوتن استفاده می‌شود. MTBE یک منبع خوب برای تولید ایزوبوتن است که در اثر تجزیه، به ایزوبوتن و محصول جانبی متانول تبدیل می‌شود. اخیراً گزارش‌های متعددی در خصوص واکنش p-کرزول با MTBE ارائه شده است (شکل 3).

زیر شبکه‌ها، بدون تغییر ساختار است، که باعث کارآمد بودن کاتالیست برای بسیاری از تبدیلات آلی می‌شود. ثابت شده که سیستم $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برای آلکیلاسیون فنول با عامل‌های آلکیله مختلف بسیار فعال است.

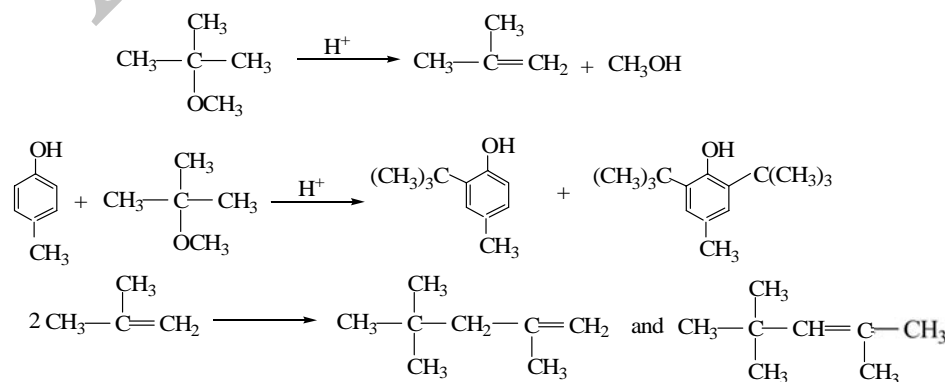
نکته برجسته این سیستم گزینش‌پذیری بالا برای محصولات اورتو و تبدیل بالای فنول است. رابطه خوبی بین فعالیت، بر حسب تبدیل فنول و گزینش‌پذیری محصولات مختلف برای این واکنش، و خصوصیات اسید- باز کاتالیست پیدا شده است [14].

1-1- بررسی روش‌های سنتز حد واسط "2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل"

ترکیب حد واسط در سنتز آنتی‌اکسیدان A.O.2246، ماده‌ی 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل است. علیرغم اینکه امکان خرید خارجی این ترکیب وجود دارد، به دلیل صرفه اقتصادی و خودکفا شدن پیشنهاد می‌شود که این ترکیب در داخل تولید شود. روش‌های متعددی در منابع برای تولید این ترکیب گزارش شده است [15-28]. متداول‌ترین روش صنعتی تولید این ترکیب، واکنش p-کرزول و یا مخلوطی از کرزول‌ها با گاز ایزوبوتن در یک محیط اسیدی (معمولاً سولفوریک اسید یا فسفریک اسید) می‌باشد (شکل 2) [2]. این روش در مواردی که



شکل 2- واکنش p-کرزول با ایزوبوتن [2].



شکل 3- مراحل شیمیایی تولید حد واسط 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل و محصولات جانبی از ماده اولیه MTBE و p-کرزول [20].

اکسیدهای فلزی جامد [24-26]، TPA/ZrO₂ [27] و WO_x/ZrO₂ [28] برای این منظور گزارش شده‌اند.

در تمامی روش‌های گزارش شده علاوه بر محصول اصلی، تولید محصولات جانبی ناخواسته باعث لزوم انجام فرآیندهای جداسازی می‌شود. از طرفی آماده‌سازی کاتالیست‌ها و پرهزینه بودن آنها باعث شده که این روش‌ها عموماً به لحاظ صنعتی، مورد توجه نباشند. عیب عمده‌ی دیگر این روش‌ها پائین بودن میزان تبدیل p-کرزول به محصول می‌باشد که باعث می‌شود ماده اولیه‌ی واکنش نداده نیز همراه محصول اصلی باقی بماند. با مقایسه روش‌های ذکر شده، به نظر می‌رسد استفاده از ایزوبوتن به صورت مستقیم و یا استفاده از ترشیوبوتیل الکل در حضور فسفریک اسید، روش‌های مناسبی باشند. با توجه به موارد و مشکلات ذکر شده برای روش مبتنی بر ایزوبوتن، به دلیل عدم دسترسی به این ترکیب، استفاده از فرآیند گازی و پیچیده بودن فرآیند جداسازی محصول از محصولات جانبی، این روش فقط برای تولید در مقیاس بسیار بالا (صنعتی) مورد توجه می‌باشد. بر همین اساس، در این تحقیق تصمیم گرفته شد که از ترشیوبوتیل الکل و ترشیوبوتیل متیل اتر در حضور نانواسپینل‌ها برای تهیه 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل استفاده شود.

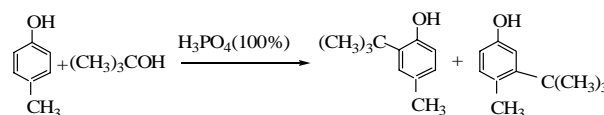
2- بخش تجربی

2-1- مواد و تجهیزات

مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیست‌ها شامل ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB)، تری کلرید آهن شش آبه (FeCl₃.6H₂O)، دی کلرید کبالت (CoCl₂.6H₂O) و دی کلرید مس دو آبه (CuCl₂.2H₂O) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. مواد اولیه مصرفی جهت انجام واکنش‌ها یا از مواد صنعتی (پارا- کرزول صنعتی 98%) و یا از شرکت مرک آلمان (2- ترشیوبوتیل پاراکرزول، 2و6- دی ترشیوبوتیل پاراکرزول، ترشیوبوتیل الکل و متیل ترشیوبوتیل اتر) تهیه شدند. برای اندازه‌گیری XRD، از دستگاه Philips Pw10 (Cu K_α radiation: 35 kV, 40 Ma) و طیف‌های IR با دستگاه FT-IR از نوع Shimadzu 8776 بدست آمدند.

اکثر این تحقیقات بر اساس استفاده از رزین‌های تعویض کاتیونی (نظیر: AC-10 [17]، وافاتیت¹ Ok-80 [18]، آمبرلیست² A-15 [18]، لواتیت³ SPc120 [19]) به عنوان کاتالیست می‌باشند. آلکیلاسیون p-کرزول با استفاده از MTBE در حضور کاتالیست اسید قوی UDCaT-1 با راندمان بسیار پائین تبدیل p-کرزول به محصول حد واسط (در حد 45%) همراه بوده است [20]. علاوه بر آن، فرآیند تهیه و آماده سازی کاتالیست بسیار سخت و مشکل بوده و متانول تولید شده در محیط، باعث غیر فعال شدن سطح کاتالیست شده و بایستی سریعاً از محیط خارج شود. از جمله معایب دیگر این روش، استفاده از MTBE است که خود از ماده اولیه ترشیوبوتیل الکل تولید می‌گردد.

استفاده از ترشیوبوتیل الکل به منظور آلکیلاسیون فنل‌ها از روش‌های شناخته شده ترشیوبوتیلاسیون می‌باشد. تولید 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل از واکنش p-کرزول با ترشیوبوتیل الکل توسط فسفریک اسید 100% با راندمان 63/4% اولین بار در سال 1949 گزارش شد (شکل 4) [21]. این روش، علیرغم سهولت فرآیند تولید، به دلیل کامل نبودن واکنش و همراه داشتن p-کرزول واکنش نداده، دارای راندمان پائین بوده و برای جداسازی محصول از ماده اولیه واکنش نداده، دو مرحله استخراج اتری با 10% NaOH و 10% HCl و نهایتاً تبخیر اتر و خشک کردن محصول لازم است. تولید محصول جانبی 3- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل نیز یکی از معایب این روش است که جداسازی آن تنها از طریق تبلور مجدد در حلال اتانول امکان پذیر است.



شکل 4- واکنش p-کرزول با ترشیوبوتیل الکل در حضور فسفریک اسید 100%.

با توجه به مشکلات روش هارت، تحقیقات زیادی درخصوص بهینه‌سازی استفاده از ترشیوبوتیل الکل گزارش شده است. استفاده از کاتالیست‌های تعویض یونی [22 و 23]، هتروپلی اسیدها روی

1-Wofatit Ok-80
2-Amberlyst-15
3-Lewatit SPc120

1-2- روش ساخت نانوذرات اسپینلی

1-1-2- تهیه کاتالیست CuFe_2O_4

در یک بشر 50 میلی‌لیتری حاوی یک مگنت، یک گرم CTAB در 35 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. به محتویات بشر یک گرم FeCl_3 اضافه شد، اجازه داده شد تا محلول نارنجی حاصل 10 دقیقه بهم خورد. سپس 0/32 گرم CuCl_2 در 15 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و با بورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد (محلول رنگ زیتونی). پس از پایان افزایش، محلول سود غلیظ، قطره قطره به محتویات زیتونی - رنگ بشر اضافه شد تا PH به حدود 11-12 رسید (محلول قهوه‌ای) و مخلوط نیم ساعت بهم خورد. مخلوط حاصل به داخل راکتور منتقل شد و در آن 160 درجه سانتی‌گراد به مدت سه روز قرار داده شد. تهیه کاتالیست‌های دیگر با مواد متفاوت (مطابق جدول 1) به همین شکل صورت گرفت.

جدول 1- تهیه کاتالیست‌های متفاوت $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

CTAB(g)	FeCl_3 (g)	CuCl_2 (g)	CoCl_2 (g)	$\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	X
1	1	0/32	0	CuFe_2O_4	0
1	1	0/24	0/11	$\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0/25
1	1	0/16	0/22	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0/5
1	1	0/079	0/33	$\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0/75
1	1	0	0/44	CoFe_2O_4	1

بعد از تهیه کاتالیست و گذاشتن در آن با دمای 160 درجه سانتی‌گراد به مدت سه روز، مخلوط کاتالیست که به صورت دو فاز آب و رسوب ظاهر شده بود با سینترهایی با اندازه مش 3 یا 4 (ترجیحاً 4) تحت خلأ صاف شد. رسوب بر روی سینتر چند بار با آب مقطر شسته شد. شستشو ادامه یافت تا سورفاکتانت (CTAB) به صورت کف کاملاً از رسوب جدا شد. در مرحله بعد، کاتالیست صاف شده در دمای محیط خشک شد.

2-2- روش تهیه 2- ترشیوبوتیل -4- متیل فنل (حد واسط)

وزن‌های مشخصی از مواد اولیه شامل پارا-کروزول، متیل - ترشیو- بوتیل اتر، کاتالیست نانواسپینل و حلال در یک بالن 25 میلی‌لیتری دو دهانه حاوی مگنت ریخته شد و مخلوط رفلاکس شد. شناسایی محصولات با استفاده از تکنیک TLC و مقایسه با نمونه‌های استاندارد انجام شد.

3- نتایج و بحث

3-1- شناسایی کاتالیست‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با استفاده از

XRD

در روش پراش‌سنجی، پهن شدن پیک یک ماده به کاهش اندازه ذرات آن وابسته بوده که به رابطه شرر (رابطه 1) معروف است. بنابراین می‌توان اندازه ذرات یک ماده را با این روش بدست آورد.

$$D = (K \lambda) / \beta \cos \theta \quad \text{رابطه (1)}$$

$$\beta = \beta_1 - \beta_2 \quad \text{رابطه (2)}$$

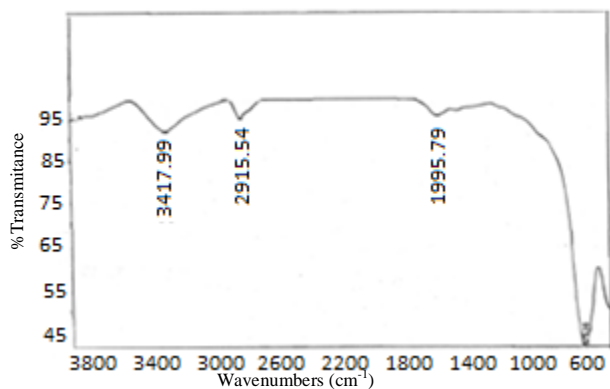
در رابطه 1، θ : زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش (بر حسب رادیان)، k مقداری ثابت، λ طول موج پرتو ایکس و D اندازه کریستالی ذرات است. در این رابطه β (عرض پیک در نصف شدت بیشینه، بر حسب رادیان) پهن‌شدگی تصحیح شده دستگاهی مربوط به پیک پراش $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ است که از رابطه 2 بدست می‌آید. در واقع پهنای پیک ترکیبی از هر دو اثرهای مربوط به نمونه و دستگاه است. بنابراین به منظور بدست آوردن β ، لازم است که یک الگوی پراش از پهن‌شدگی خط حاصل از یک ماده استاندارد مانند سیلیکون را برای تعیین پهن‌شدگی دستگاهی جمع کنیم. به این صورت که باید ماده استاندارد را با ماده مورد نظر مخلوط و پیک‌های آنها را با هم مقایسه کنیم. در رابطه 2، β_2 پهن‌شدگی ذاتی دستگاه است و مقداری ثابت می‌باشد و β_1 پهن‌شدگی ناشی از الگوی XRD نمونه‌ها است. در واقع β_2 و β_1 به ترتیب عرض پیک استاندارد و عرض پیک ماده در نصف شدت بیشینه هستند. برای بدست آوردن β_1 در مورد هر کدام از الگوهای XRD، بلندترین پیک را در نظر می‌گیریم و دو حد ابتدایی و انتهایی آن را در روی محور افقی، از هم کم می‌کنیم [29].

$$\lambda = 0.15406 \text{ nm}, \beta_2 = 0.00227 \text{ rad}, k = 0.9$$

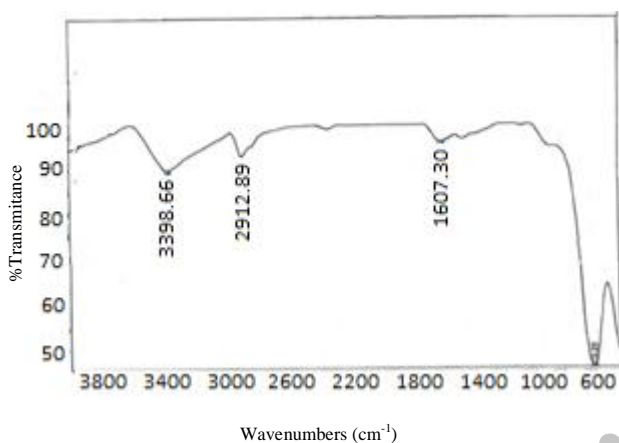
شکل 5، الگوهای پراش x-ray (XRD) کاتالیست‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1) و 0/5 و 0 (X=0) را نشان می‌دهد. الگوهای XRD، تشکیل ساختار مکعبی تک فاز با پیک ماکزیمم مربوط به بازتاب (311) را نشان می‌دهند که مشخص می‌کنند که کریستال‌ها ترجیحاً در امتداد (در طول) صفحه (311) جهت-گیری کرده‌اند. در جدول 2 اندازه کریستالی ذرات نشان داده شده است.

جدول 2- اندازه کریستالی ذرات بدست آمده از رابطه شرر.

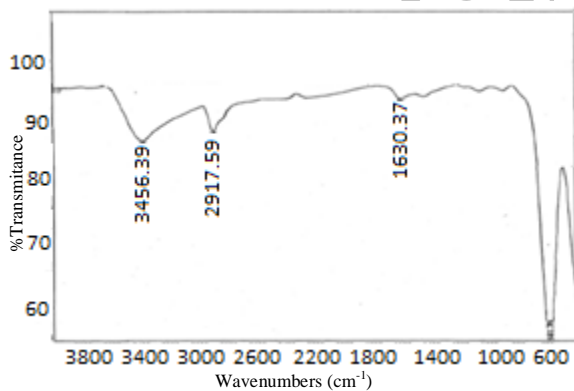
D (nm)	FWHM(deg)	2θ (deg)	$\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	X
18	0/24372	35/4	CuFe_2O_4	0
22	0/32946	35/4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0/5
20	0/32755	35/2	CoFe_2O_4	1



شکل 6- طیف FT-IR کاتالیزور CuFe_2O_4 .



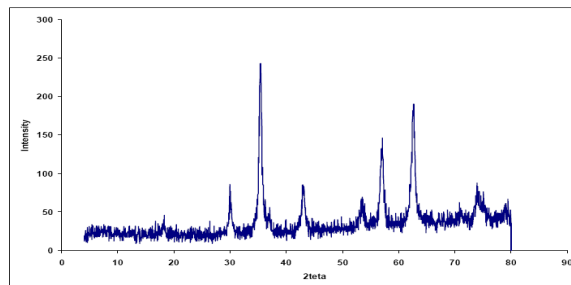
شکل 7- طیف FT-IR کاتالیزور $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



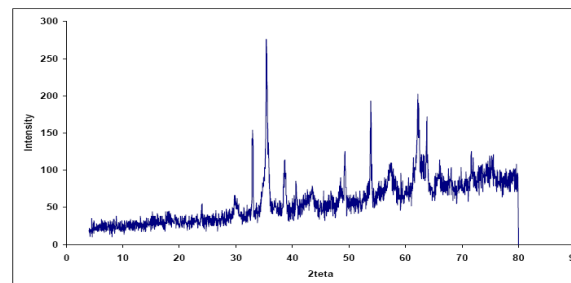
شکل 8- طیف FT-IR کاتالیزور CoFe_2O_4 .

باند تیز شکافته شده در 639 و 595 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی اکتاهدرال است، گرچه باندهای کششی Fe(III)-O نیز در این ناحیه واقع می‌شوند، همان‌طور که در اسپینل معکوس مورد انتظار است.

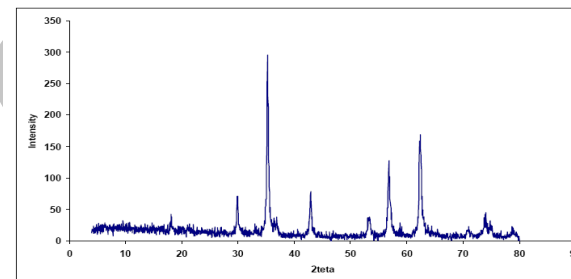
($\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)



(CuFe_2O_4)



(CoFe_2O_4)



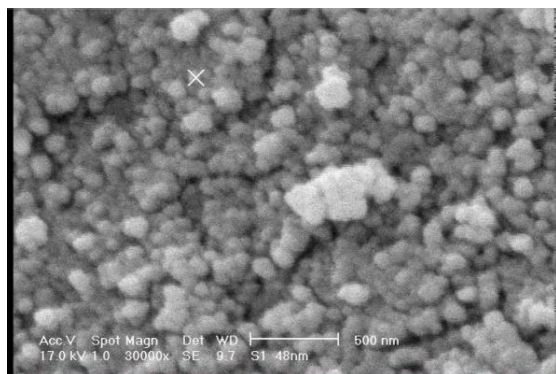
شکل 5- الگوی XRD کاتالیست‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

2-3- شناسایی کاتالیست‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با استفاده از

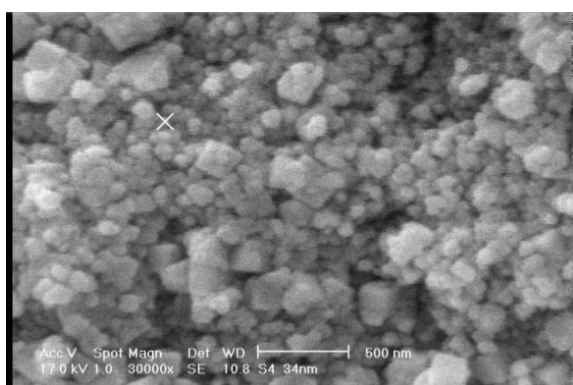
اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌های FT-IR کوپرفریت، کبالت فریت و کبالت-کوپر فریت مختلط در رنج $400-4000$ cm^{-1} در شکل‌های 6 تا 8 نشان داده شده‌اند. باند مشاهده شده در طیف تبدیل فوریه مادون قرمز، نزدیک 575 cm^{-1} در این کاتالیزورها حضور فاز فریت را تأیید می‌کند. باندهای شدیدی در 575 ، 571 و 564 cm^{-1} به ترتیب در کوپرفریت، کبالت فریت و فریت مختلط مشاهده شده‌اند. تغییر در موقعیت باند در رفتن از یک غلظت به دیگری ممکن است به دلیل تغییر فاصله داخل هسته‌ای $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ در سایت‌های شبکه‌ای مشابه باشد. این باندها به ارتعاش کششی $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ نسبت داده می‌شوند و این پیک مشخصه فریت‌ها است.

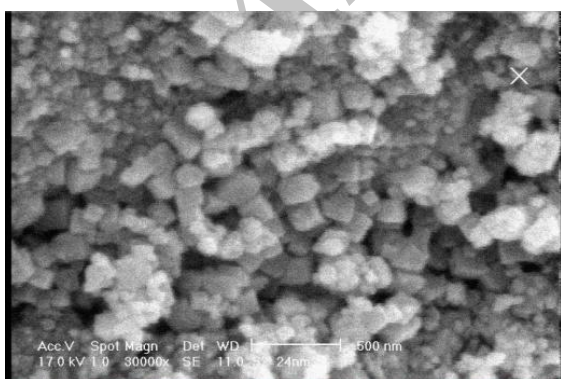
مورد استفاده قرار می‌گیرند و به این ترتیب دید بهتری از رشد 2 دانه-ای و اندازه دانه‌ها بدست می‌دهند. از میکروگراف‌ها واضح است که دانه‌ها مورفولوژی‌های متفاوتی نسبت به ساختار کره‌ای دارند که ساختار مکعبی دانه‌ها در شکل‌های 9 تا 13 تأییدی بر این مطلب است.



شکل 9- تصویر SEM نانوذرات CuFe_2O_4 .



شکل 10- تصویر SEM نانوذرات $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



شکل 11- تصویر SEM نانوذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

در واقع دو باند شارپ در 639 cm^{-1} و 595 cm^{-1} مشخصه مد ارتعاشی باندهای اکسید فلز- اکسیژن همه اسپینل‌ها و مخصوصاً فریت‌ها است. به طور کلی باند بلندتر در رنج $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی اصلی (درونی) فلز در سایت اکتاهدرال، $\text{M}_{\text{tetra}} \leftrightarrow \text{O}$ ، در حالی که باند پایین‌تر در رنج $385\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی فلز در سایت اکتاهدرال، $\text{M}_{\text{octa}} \leftrightarrow \text{O}$ ، است (ارتعاشات کئوردیناسیون اکتاهدرال و تتراهدرال ترکیبات در ساختار اسپینل).

با این حال به دلیل محدودیت تشخیص دستگاه FT-IR مورد استفاده، هیچ پیک واضحی ناشی از یون‌های فلز کئوردینه شده به صورت اکتاهدرال (که انتظار می‌رود زیر 400 cm^{-1} باشد) مشاهده نمی‌شود. فرکانس متفاوت بین این ارتعاشات، به طول پیوند طولانی یون‌های اکسیژن- فلز در سایت‌های اکتاهدرال و طول پیوند کوتاه‌تر یون‌های اکسیژن- فلز در سایت‌های تتراهدرال مربوط می‌باشند.

باندها در 2923 cm^{-1} و 2845 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-H و باندها در $1060\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ مربوط به کششی C-O است.

همان‌طور که در طیف‌های بالا مشاهده می‌شود، جذب پهن در ناحیه با انرژی بالای طیف در حدود 3435 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی (طولی) گروه‌های OH مولکول‌های آب (حاصل از گروه‌های هیدروکسیل سطحی روی نانوذرات) است. همچنین جذب در ناحیه حدود 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است (یا تغییر شکل¹ زاویه‌ای آب).

3-3- شناسایی کاتالیست‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با استفاده از

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مورفولوژی سطح نانوکریستال‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات اندازه‌گیری شده با استفاده از تصاویر SEM برای نانو ذرات $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) به ترتیب برابر 48 و 34 و 24 و 29 نانومتر است و این تصاویر در شکل‌های 9 تا 13 نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود توزیع اندازه وسیعی از کریستال‌های اکتاهدرال با میانگین اندازه 30 نانومتر مشاهده می‌شود. در واقع میکروگراف‌های SEM برای مشاهده میکرو- ساختار نانوذرات

بررسی های IR پیریدین و Co^{2+} جذب شده روی سطح فرواسپینل ها، به ترتیب در دماهای 100°C و دمای محیط محاسبه شده اند. به طور کلی بررسی ها نشان داده است که با افزایش مقدار Co فرواسپینل ها، قدرت اسیدی افزایش می یابد به طوری که ماکزیمم قدرت اسیدی مربوط به $x=1$ (CoFe_2O_4) و ماکزیمم قدرت بازی مربوط به $x=0$ (CuFe_2O_4) است.

با توجه به اینکه واکنش های آلکیلاسیون فریدل-کرافتس معمولاً به کاتالیزورهای با قدرت اسیدی بالا نیاز دارند، انتظار می رود که در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول با استفاده از نانواسپینل ها، ماکزیمم تبدیل پاراکرزول در $x=1$ مشاهده شود. اما آزمایش های انجام شده با این کاتالیزورها که در بخش بعدی مورد بحث قرار گرفته است، این مطلب را مورد تأیید قرار نمی دهند.

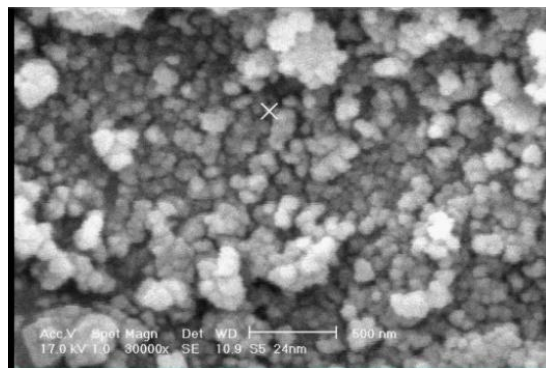
همان گونه که آزمایش ها نشان می دهند، بالاترین فعالیت کاتالیزوری در $x=0/5$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) مشاهده می شود. این نتایج نشان می دهند که توزیع بهینه ای از گونه های Cu با هترواتم های مجاور آن یعنی گونه های Co برای بدست آوردن ماکزیمم فعالیت کاتالیزوری در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول لازم است [14].

3-4-2- بررسی تأثیر نوع کاتالیست

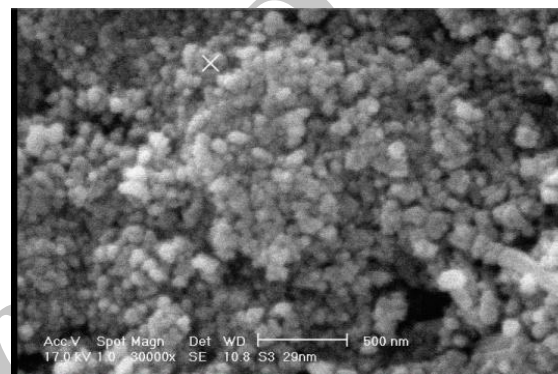
در جدول 3 تأثیر ترکیب کاتالیست روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات در شرایط $0/2$ گرم از کاتالیست ها، حلال نیترومتان، دمای 100°C ، نسبت مولی پاراکرزول به متیل-ترشیوبوتیل اتر 1:2 و زمان $6/5$ ساعت نشان داده شده است. مشاهدات نشان داد که تبدیل پاراکرزول از $x=0$ تا $x=0/5$ افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر X کاهش می یابد. همچنین در $x=0/5$ ماکزیمم تبدیل پاراکرزول و بالاترین گزینش پذیری برای 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول بدست می آید.

جدول 3- بررسی تأثیر نوع کاتالیست روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات.

DTBC %	TBC %	P-cresol % تبدیل	$\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$
10	90	50	CoFe_2O_4
20	80	50	$\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$
0	100	70	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
15	85	30	$\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$
20	80	60	CuFe_2O_4



شکل 12- تصویر SEM نانوذرات $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



شکل 13- تصویر SEM نانوذرات CoFe_2O_4 .

3-4-4- بررسی فعالیت کاتالیستی

3-4-1- بررسی ارتباط بین فعالیت کاتالیزوری و خصوصیات

اسید - بازی $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

اسپکتروسکوپی FT-IR به منظور بررسی خصوصیات اسید- بازی فرواسپینل های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ مورد استفاده قرار گرفته است. طیف IR فرواسپینل ها نشان داده است که یون های Fe^{3+} و Co^{2+} عمدتاً مسئول گروه های هیدروکسیل گوناگون روی سطح هستند. بررسی های IR پیریدین جذب شده روی سطح اسپینل ها، سهم یون های فلزی و حالت کئوردیناسیونی آنها را در اسیدپته لوئیس مشخص کرده است. همچنین بررسی های IR سطح اسپینل با Co^{2+} جذب شده و مطالعات جذبی الکترون گیرنده هایی مانند 7 و 8 و 8- تتراسیانو کینودی متان و ... به منظور ارزیابی ماهیت سایت های بازی و قدرت و توزیع سایت های الکترون گیرنده موجود روی سطح اسپینل ها انجام شده است. ثابت شده که اسیدپته (قدرت اسیدی) اسپینل های $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ از $x=0$ (CuFe_2O_4) تا $x=1$ (CoFe_2O_4) افزایش می یابد. مقادیر قدرت اسیدی نسبی با استفاده از

3-4-3- بررسی تأثیر مقدار کاتالیست

در جدول 4، اثر مقدار کاتالیست روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات با استفاده از کاتالیست بهینه $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شرایط 0/2 گرم از کاتالیست، حلال نیترومتان، دمای 100°C ، نسبت مولی پاراکرزول به متیل- ترشیوبوتیل اتر 1:2 و زمان 6/5 ساعت نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، ماکزیم تبدیل پاراکرزول در مقدار 0/15 گرم از کاتالیست بدست می آید و گزینش پذیری 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول با همه مقادیر کاتالیست 100 درصد است.

جدول 4- بررسی مقدار کاتالیست روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات با استفاده از کاتالیست بهینه $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

DTBC %	TBC %	P-cresol % تبدیل	Cat (g)
0	100	50	0/1
0	100	70	0/15
0	100	60	0/2

3-4-4- بررسی تأثیر عامل ترشیوبوتیلاسیون

در جدول 5 اثر عامل آلکیلاسیون روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات با استفاده از کاتالیست بهینه $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در مقدار بهینه 0/15 گرم از کاتالیست، حلال نیترومتان، دمای 100°C ، نسبت مولی پاراکرزول به عامل آلکیلاسیون 1:2 و زمان 6/5 ساعت نشان داده شده است. ملاحظه می شود که تبدیل پاراکرزول با استفاده از عامل آلکیلاسیون متیل-ترشیوبوتیل اتر 70 درصد بدست می آید در صورتی که با استفاده از عامل ترشیوبوتیل الکل تنها تبدیل 30 درصد حاصل می شود. همچنین با استفاده از عامل MTBE گزینش پذیری 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول 100 درصد بدست می آید.

جدول 5- بررسی تأثیر عامل ترشیوبوتیلاسیون روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات.

DTBC %	TBC %	P-cresol % تبدیل	t-butylation agent
5	95	30	TBA
0	100	70	MTBE

3-4-5- بررسی تأثیر دمای واکنش

جدول 6 تأثیر دمای واکنش را روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات در $X=0/5$ ، مقدار کاتالیست 0/15 گرم، حلال نیترومتان و عامل آلکیلاسیون MTBE با نسبت مولی پاراکرزول به متیل- ترشیوبوتیل اتر 1:2 نشان می دهد. تبدیل پاراکرزول از دمای محیط تا دمای 100 افزایش می یابد و ماکزیم تبدیل در دمای 100 بدست می آید. تبدیل پاراکرزول از 20 تا 70 درصد افزایش می یابد همان گونه که دما از 45 تا 100 افزایش می یابد. افزایش دما، گزینش پذیری TBC را به طور عمده ای تغییر نمی دهد اما در دماهای پایین تر از 100 مقدار خیلی کمی محصول جانبی DTBC نیز بدست می آید. بالاترین گزینش پذیری برای TBC در دمای 100 حاصل می شود.

جدول 6- بررسی تأثیر دمای واکنش روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات.

DTBC %	TBC %	P-cresol % تبدیل	دما ($^\circ\text{C}$)
0	100	70	100
5	95	50	70
5	95	20	45
0	0	0	R.T

3-4-6- بررسی تأثیر نسبت مولی پاراکرزول به متیل ترشیوبوتیل اتر

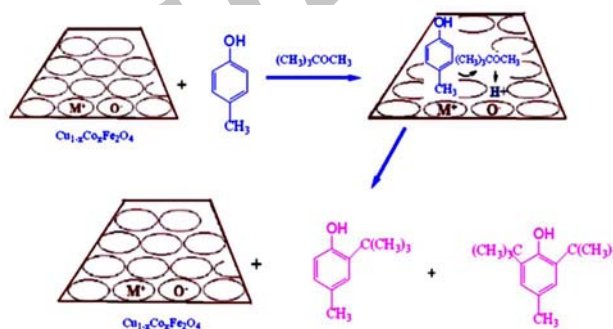
ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول در دمای 100°C با نسبت های مولی پاراکرزول به MTBE متفاوت با استفاده از $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در مقدار کاتالیست 0/15 گرم و حلال نیترومتان برای تعیین نسبت مولی بهینه انجام شده است. ملاحظه می شود که تبدیل پاراکرزول با افزایش نسبت مولی پاراکرزول به MTBE افزایش می یابد. به طوری که با افزایش نسبت مولی از 1:1 تا 1:2 تبدیل پاراکرزول از 15 به 70 مول درصد افزایش می یابد و در نسبت مولی 1:2 ماکزیم گزینش پذیری برای TBC حاصل می شود و در این نسبت مولی محصول جانبی DTBC تشکیل نمی شود، اما در نسبت های مولی پایین تر از 1:2 مقادیر خیلی کمی محصول جانبی نیز بدست می آید (جدول 7).

جدول 7- بررسی تأثیر نسبت مولی پارا-کرزول به MTBE روی تبدیل پاراکرزول و گزینش پذیری محصولات.

DTBC %	TBC %	P-cresol % تبدیل	P-cresol:MTBE
0	100	70	1:2
5	95	20	1:1/5
5	95	15	1:1

3-5- مکانیسم واکنش

به نظر می‌رسد که مکانیسم پیشنهاد شده برای واکنش ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول (شکل 6) مشابه مکانیسم گزارش شده برای متیلاسیون فنول باشد [30].



شکل 6- مکانیسم واکنش ترشیوبوتیلاسیون با استفاده از نانواسپینل ها.

بررسی‌ها نشان داده است که پاراکرزول به صورت تجزیه شده نزدیک جفت سایت‌های اسید- باز به صورت یون‌های فنوکسید و پروتون‌ها جذب می‌شود. پروتون جدا شده از پاراکرزول نقش تعیین کننده‌ای در سرنوشت مولکول‌های متیل- ترشیوبوتیل اتر و ترشیوبوتیل الکل دارد زیرا تشکیل کربوکاتیون را به وسیله پروتونه کردن MTBE یا TBA (عامل‌های ترشیوبوتیلاسیون) امکان پذیر می‌سازد. بنابراین جذب شیمیایی پاراکرزول روی اکسیدها، بدون شک پروتونه شدن MTBE یا TBA را تسهیل می‌کند. به طور کلی ترشیوبوتیلاسیون پاراکرزول توسط پروتونه کردن عامل ترشیوبوتیلاسیون با کمک یک جفت اسید- باز لوئیس آغاز می‌شود و MTBE یا TBA پروتون دار شده به موقعیت اورتو پاراکرزول حمله می‌کند که به این صورت محصولات اورتوترشیوبوتیله شده تشکیل می‌شود. دو سایت بالقوه گروه‌های OH و مراکز اسید- باز لوئیس برای جذب عامل آلکیلاسیون وجود دارد. به دلیل اینکه گروه OH

کاتالیست موجود قادر به پروتونه کردن حتی بازهای قوی مانند پیریدین هم نیست، به احتمال زیاد آنها می‌توانند با عامل ترشیوبوتیلاسیون برهمکنش کنند. از این رو سایت‌های اسید- باز لوئیس، سایت‌های محتمل تری برای جذب شیمیایی عامل ترشیوبوتیلاسیون روی $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ هستند. این موضوع درست زمانی اتفاق می‌افتد که تنها عامل ترشیوبوتیلاسیون، به عنوان واکنشگر باشد. با این حال در حضور پاراکرزول، هم عامل ترشیوبوتیلاسیون و هم پاراکرزول می‌توانند برای مرکز فعال یکسانی رقابت کنند.

4- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز حد واسط 2- ترشیوبوتیل-4- متیل فنل با استفاده از نانواسپینل‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا نانوکاتالیست‌های اسپینلی با ساختار $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ به روش هیدروترمال سنتز و شناسایی شدند، سپس فعالیت کاتالیستی این ترکیبات به عنوان کاتالیست‌های اسیدی برای انجام واکنش‌های ترشیوبوتیل دار کردن پاراکرزول مورد ارزیابی قرار گرفت. در این بررسی مشخص شد که واکنش در حضور نانواسپینل $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ با گزینش پذیری 100% برای محصول 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول انجام می‌شود. در این واکنش 70% از پاراکرزول به محصول مورد نظر تبدیل شد و تنها 20% آن دست نخورده باقی ماند. گفتنی است که نانوکاتالیست‌های اسپینلی اشاره شده، برای نخستین بار در ترشیوبوتیل دار کردن مورد استفاده قرار گرفتند و گزینش پذیری تولید محصول 2- ترشیوبوتیل پاراکرزول جزو نوآوری‌های این تحقیق می‌باشد.

مراجع

- [1] Gurvich, Y. A.; Grinberg, A. A. "Method of Producing 2,2'-Methylenebis (4,6-dialkylphenols)."; US Patent 4,087,469, 1978.
- [2] Takeshita, A.; Masaki, S.; Fujii, T.; Tokumaru, T.; Muiyaki, A. "Method for Producing Hydroxy-Containing Alkylated Aromatic Compounds."; US Patent 4,912,264, 1990.
- [3] Lokander, M.; Stenberg, B; Sarden, R. "A Novel Method for Determination of the Concentration of Active Antioxidant in Stored HTPB-Based Composite Propellants."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1998, 32, 272.

- [17] Merger, F.; Nestler, G. "Alkylation of Hydroquinone with Methyl *Tert*-butylether and *Tert*-butanol."; Ger. Patent 2,740,590, 1979.
- [18] Santacesaria, E.; Silvani, R.; Wilkinson, P.; Carra, S. "Alkylation of *p*-Cresol with Isobutene Catalyzed by Cation-Exchange Resins: A Kinetic Study."; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 541.
- [19] Macho, V.; Kavala, M.; Matsukova, M.; Holuik, J. "The Oxidative Dehydrogenation of Methylisobutyrate to Methylmetaacrilate."; *J. Ropu. Uhlie.* 1981, 23, 26.
- [20] Yadav, G. D.; Pujari, A. A.; Joshi, A. V. "Alkylation of Hydroquinone with Methyl-*tert*-butyl-ether and *Tert*-butanol."; *Green Chem.* 1999,1, 269-274.
- [21] Hart, H.; Haglund, E. A. "*o*-*t*-Butylphenol."; *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 1966.
- [22] Decastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Hoelderich, W. F. "Immobilized Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene."; *J. Catal.* 2000, 196, 86.
- [23] Ono, Y.; Imelik, B. "Catalysis by Zeolites"; Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [24] Hino, M.; Arata, K. "Synthesis of Solid Superacid of Tungsten Oxide Supported on Zirconia and its Catalytic Action for Reactions of Butane and Pentane."; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 125.
- [25] Iglesia, E.; Soled, S. L.; Karmer, G. M. "Isomerization of Alkanes on Sulfated Zirconia: Promotion by Pt and by Adamantyl Hydride Transfer Species."; *J. Catal.* 1993, 144, 238.
- [26] Kuba, S.; Lukinskas, P.; Grasselli, R. K.; Gates, B. S. "Structure and Properties of Tungstated Zirconia Catalysts for Alkane Conversion."; *J. Catal.* 2003, 216, 353.
- [27] Boyse, R. A.; Ko, E. I. "Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and its Relationship to Acidic Properties."; *J. Catal.* 1997, 171, 191.
- [28] Sarish, S.; Devassy, B. M.; Halligudi, S. B. "*Tert*-Butylation of *p*-Cresol over WO_x/ZrO_2 Solid Acid Catalysts."; *J. Mol. Catal. A.* 2005, 235, 44.
- [29] Muthurani, S.; Balaji, M.; Gautam, S.; Chae, K. H.; Song, J. H.; Padiyan, D. P.; Asokan, K. "Magnetic and Humidity Sensing Properties of Nanostructured $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ Synthesized by Auto Combustion Technique."; *J. Nanoscience and Nanotechnology* 2011, 11, 5850-5855, .
- [30] Mathew, T.; Vijayaraj, M.; S. Pai, S.; Tope, B. B.; Hegde, S. G.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. "A mechanistic Approach to Phenol Methylation on $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$: FTIR Study."; *J. Catal.* 2004, 227, 175-185.
- [4] Gonzalez, V. "Thermo-Oxidation of Elastomers by Differential Scanning Calorimetry."; *Rubber Chem. Technol.* 1981, 54, 134.
- [5] Beck, W. H. "Pyrolysis Studies of Polymeric Materials Used as Binders in Composite Propellants: A review."; *Combust. Flame* 1987, 70, 171.
- [6] Chhabra, J. S.; Athar, J.; Agrawal, J. P.; Singh, H. "Comparative Study of Various Antioxidants for HTPB Prepolymer."; *Rubber and Composite Processing and Applications* 1993, 20, 305.
- [7] Emil, D.; Vasile, H. "Effect of Channel Structure and Acid Properties of Large-Pore Zeolite in Liquid-Phase *Tert*-Butylation of Phenol."; *J. Catal.* 2003, 218, 249-357.
- [8] Karthik, M.; Vinu, A.; Tripathi, K. N. "Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Mg and Co Substituted Mesoporous Aluminophosphates."; *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 70, 207-213.
- [9] Devassy, M. B.; Shanbhag, V. G.; Lefebvre, F.; Halligudi, B. S. "Alkylation of *p*-cresol with *Tert*-Butanol Catalyzed by Heteropoly Acid Supported on Zirconia Catalyst."; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 210, 125-130.
- [10] Rajasekar, K.; Pandurangan, A. "Vapor-phase *Tert*-butylation of *p*-hydroxytoluene over Al-MCM-41 and PWA Supported Al-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Catalysts."; *Catal. Commun.* 2007, 8, 635-643.
- [11] Hao-Yu, S.; Zaher, M. A.; Judeh Chi Bun Ching "Selective Alkylation of Phenol with *Tert*-Butyl Alcohol Catalyzed by [bmim]PF₆"; *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 981-983.
- [12] Ajit B. S.; Nilesh B. S.; Shriniwas D. S. "*Tert*-butylation of Phenols Using *tert*-Butyl Alcohol in the Presence of FeCl₃-modified Montmorillonite K10."; *Appl. Catal., A:General* 2004, 267, 5-8,
- [13] Mathew, T.; Shylesh, S.; Devassy, B. M.; Vijayaraj, M.; Satyanarayana, C. V. V.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. "Selective Production of *Ortho*alkyl Phenols on $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$: A Study of Catalysis and Characterization."; *Appl. Catal., A: General* 2004, 273, 35-45.
- [14] Mathew, T.; Rao, B. S.; Gopinath, C. S. "Tertiary Butylation of Phenol on $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$: Catalysis and Structure-Activity Correlation."; *J. Catal.* 2004, 222, 107-116.
- [15] فایزر، ویلیامسون؛ ترجمه هروی، مجید؛ موثق، برهمن؛ بکاوی، مهدی؛ عامل محرابی، ابراهیم؛ "شیمی آلی تجربی"، انتشارات طاق بستان دانشگاه رازی، ص 367، سال 1375.
- [16] علمداری، رضا؛ ذکری، نگار "بهینه سازی فرآیند سنتز آنتی اکسیدان A.O.2246 و حد واسط فنلی آن"، نشریه علمی پژوهشی مواد پراورزی، سال چهارم، شماره 1، بهار و تابستان 88.