

## ترشیو بوتیلاسیون انتخابی پارا- کرزول در حضور مایعات یونی اسیدی

رضا فارغی علمداری<sup>1\*</sup>، فائزه قربانی زمانی<sup>2</sup>، نگار ذکری<sup>3</sup>، غلامرضا کوزه‌گری<sup>4</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر  
(تاریخ وصول: 90/7/13، تاریخ پذیرش: 90/11/9)

### چکیده

استفاده از آنتی اکسیدان‌ها در فرمول‌بندی پیش‌رانه‌های کامپوزیتی اجتناب‌ناپذیر است. این مواد به منظور حفظ پایداری پیش‌رانه در طول مدت انبارداری به فرمول‌بندی افزوده می‌شوند. در این مقاله، روش سنتز حد واسط 2- ترشیو بوتیل - 4- متیل فنل که در تولید آنتی‌اکسیدان A.O.2246 مورد استفاده قرار گرفته، در حضور مایعات یونی اسید برونستد به عنوان حلال و کاتالیزور بررسی شده است. علاوه بر این کلیه پارامترهای موثر در واکنش مانند دما، نسبت مولی مواد اولیه، نوع و مقدار کاتالیزور مایع یونی و زمان مورد بررسی قرار گرفته و مقدار بهینه برای هر یک از پارامترها گزارش شده است. ترشیو بوتیل‌ه کردن پارا-کرزول همراه با تولید دو محصول یعنی 2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول و 6و2- دی- ترشیو بوتیل پارا-کرزول است. در بین مایعات یونی به کار گرفته شده در این واکنش مایع یونی تری- فنیل (بوتیل-4- سولفونیل) فسفونیوم سولفونات، بهترین نتایج را در بر داشت و محصول اصلی واکنش (2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول) با گزینش پذیری 91/7%، و تبدیل پارا-کرزول 73/2% در شرایط بهینه بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: پیش‌رانه مرکب، آنتی اکسیدان A.O.2246، ترشیو بوتیلاسیون پارا- کرزول، مایعات یونی.

### 1- مقدمه

ویژگی‌های عمومی از قبیل ایمنی و ملاحظات اقتصادی و سهولت کار، پیش‌رانه‌های مرکب نسبت به انواع دیگر پیش‌رانه‌ها، برتری محسوسی دارند [1]. رزین پلی بوتادیان با هیدروکسیل انتهای<sup>5</sup> (HTPB) متداول‌ترین بایندر در پیش‌رانه‌های جامد مرکب مورد استفاده در موشک‌ها و راکت‌ها است. آنتی اکسیدان‌های مختلفی جهت ممانعت از زوال<sup>6</sup> این رزین در اثر اکسیداسیون، مورد آزمون قرار گرفته‌اند [2].

پیش‌رانه‌های متداول مورد استفاده در صنایع موشکی، انواع مختلفی دارند و پیش‌رانه‌های موسوم به پیش‌رانه‌های مرکب یا کامپوزیتی یکی از مهم‌ترین آن‌ها است که به علت داشتن مزایایی مانند، دانسیته بالا، ایمپالس ویژه بالا و امکان تولید گرین‌های بزرگ، کاربرد گسترده‌ای در صنایع موشکی پیدا کرده‌اند. علاوه بر این به علت داشتن

1- دانشیار

2- دانشجوی کارشناسی ارشد

3- کارشناس ارشد

4- استادیار

\* E-mail: reza\_fareghi@yahoo.com

5- Hydroxy Terminated Polybutadiene

6- Aging

مایعات یونی اسید برونستد به عنوان دسته جدیدی از کاتالیزورهای اسیدی، در واکنش‌های کاتالیز شده اسیدی به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [18 و 19].

لیو<sup>1</sup> و همکارانش آلکیلاسیون پارا-کرزول را در حضور مایعات یونی دارای گروه عاملی SO<sub>3</sub>H با نام 1- (4- سولفونیک اسید) بوتیل پیریدینیوم هیدروژن سولفات ((PyN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H)[HSO<sub>4</sub>]) و با درصد تبدیل پارا-کرزول 79% و گزینش پذیری 92% برای محصول 2- ترشیو بوتیل- پارا-کرزول گزارش دادند [20].

این در حالی است که کندامودی<sup>2</sup> و همکارانش واکنش را در حضور مایع یونی 1- (4- سولفونیک اسید) بوتیل تری اتیل آمونیوم هیدروژن سولفات با درصد تبدیل پارا- کرزول 80% و گزینش پذیری محصول مطلوب 90% گزارش کردند [21]. در این تحقیق، واکنش ترشیو بوتیلاسیون پارا-کرزول در حضور دسته جدیدی از مایعات یونی اسیدی که دارای دو نقش حلال و کاتالیزور به طور هم زمان هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر پارامترهای مختلفی مانند مقدار مایع یونی، نسبت مولی واکنش‌گرا، دما و زمان واکنش نیز بررسی شده است.

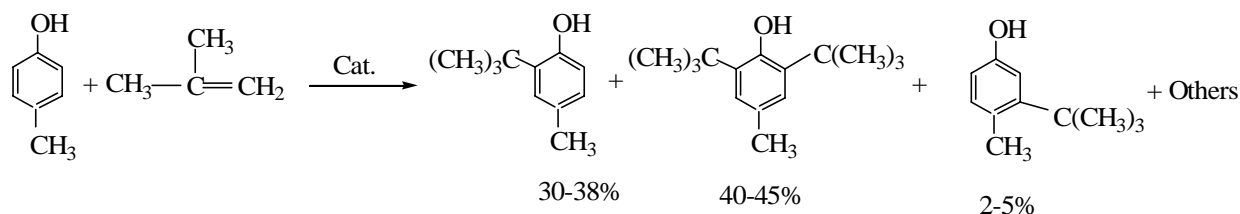
#### 1-1- مروری بر روش‌های سنتز آنتی اکسیدان A.O.2246

اولین بار در سال 1951، آنتی اکسیدان A.O.2246 توسط واکنش تراکمی حد واسطه 2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول با محلول آبی فرمالدئید و در حضور اسید کلریک غلیظ توسط دیویس<sup>3</sup> سنتز شد [22]. این روش دارای معایبی نظیر راندمان پایین، پساب آلوده، طولانی بودن زمان واکنش و هزینه بالا بود. پس از آن سالوان<sup>4</sup> و همکارانش در سال 1957، واکنش تراکمی فوق را در حضور اسید سولفوریک 6% پارا- تولون سولفونیک اسید، با راندمان 99% گزارش دادند [23]. در سال 1954، پالمن<sup>5</sup> و همکارانش از پارا- فرمالدئید در واکنش تراکمی با 2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول استفاده کردند [24]. اما این روش علاوه بر پایین بودن راندمان (55%)، دارای معایبی نظیر خلوص پایین محصول اصلی، طولانی بودن و هزینه بالای واکنش بود با وجود این که بر خلاف روش دیویس، مشکل پساب آلوده در این روش بر طرف شده بود.

پارامترهای مختلفی از قبیل، ممانعت فضایی بالا و فراریت کم در انتخاب آنتی اکسیدان مناسب برای رزین HTPB دخیل هستند. آنتی اکسیدان A.O.2246 با نام شیمیایی 2' و 2- متیلن بیس (4- متیل 6- ترشیو بوتیل فنل)، و نقطه ذوب 123-127°C پودر سفید رنگ متمایل به صورتی است که دارای کاربردهای فراوانی در صنایع نظامی و غیر نظامی می‌باشد [1]. در صنایع نظامی از این ترکیب به عنوان پایدار کننده رزین HTPB و افزایش طول عمر سوخت جامد مرکب استفاده می‌گردد [3-6].

واکنش آلکیلاسیون فنول‌ها و کرزول‌ها با معرف‌هایی مانند، ترشیو بوتیل‌الکل، ترشیو بوتیل کلراید، ایزوبوتن و یا متیل-ترشیو بوتیل‌اتر از جمله واکنش‌های مهم در سنتز و صنایع شیمیایی است که دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند [4 و 6]. آلکیلاسیون پارا-کرزول با معرف‌های فوق، محصولات 2- ترشیو بوتیل- پارا-کرزول و 2 و 6- دی- ترشیو بوتیل پارا-کرزول را تولید می‌کند. کاتالیزورهای مورد استفاده در این واکنش شامل، اسیدهای لوئیس (ZnCl<sub>2</sub> و FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>) [7]، اسیدهای برونستد (HClO<sub>4</sub> و HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [8 و 9]، رزین‌های تبادل کاتیونی [10]، مواد مزوپورس [11]، زئولیت‌ها [12]، نانو کاتالیزورهای فلزی اسیدی [13]، سولفات زیرکونیوم [14]، هتروپولی اسیدها [15] و سیالات فوق بحرانی [16] می‌باشند. با این وجود تمامی این کاتالیزورها دارای مشکلاتی از قبیل، گزینش پذیری محصول و تولید محصولات جانبی، خوردگی راکتور، غیر فعال شدن کاتالیزور، ایمنی، آلودگی زیست محیطی و بازیابی و جداسازی از محیط واکنش هستند. مزایای مایعات یونی از قبیل، فشار بخار بسیار پایین، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در واکنش، محدوده وسیع مایع بودن، عدم آلودگی زیست محیطی و غیره، باعث شده است که از این ترکیبات در طیف وسیعی از واکنش‌ها و از جمله واکنش فریدل-کرافتس، به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده کنند. این ترکیبات نمک‌هایی متشکل از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های آلی و یا معدنی هستند و به علت ساختار نامتقارن کاتیون دارای دمای ذوب پایین و عموماً زیر 100°C می‌باشند [17].

1- Liu  
2- Kondamudi  
3- Davis  
4- Salivan  
5- Palman



شکل 1- واکنش پارا-کرزول با ایزوبوتن [2].

راندمان پایین و تولید پساب (به علت محلول آبی فرمیک اسید) داشت.

#### 2-1- 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. روش‌های متعددی در منابع برای تولید این ترکیب گزارش شده است [28-41]. متداول‌ترین روش صنعتی تولید این ترکیب، واکنش پارا- کرزول و یا مخلوطی از کرزول‌ها با گاز ایزوبوتن در یک محیط اسیدی معمولاً سولفوریک اسید یا فسفریک اسید می‌باشد (شکل 1) [2]. این روش در مواردی که 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 پایین محصول واسط اشاره کرد.

روش دیگری که برای سنتز حد واسط 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل گزارش شده است، فرآیند آلکیلاسیون فریدل- کرافتس و واکنش با ترشیو بوتیل کلراید در حضور کاتالیزور  $AlCl_3$  می‌باشد [25]. این روش علیرغم سادگی و سرعت بالای واکنش دارای معایبی نظیر تولید محصول جانبی 2 و 6- دی ترشیو بوتیل-4- متیل فنل، راندمان پایین تولید محصول اصلی، ایجاد خوردگی، شرایط سخت واکنش (به دلیل فعالیت زیاد  $AlCl_3$ ) و در دسترس نبودن ترکیب ترشیو بوتیل کلراید به عنوان ماده اولیه می‌باشد [28].

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

بیگی<sup>1</sup> و همکارانش، توانستند از طریق واکنش تراکمی 2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول با پارا فرمالدئید و با حضور کاتالیزور مونت موریلونیت KSF آنتی‌اکسیدان مورد نظر را سنتز کنند اما استفاده از این روش همراه با تولید محصولات جانبی فراوانی بود که جداسازی آن‌ها مشکلاتی را به همراه داشت [25]. سنتز آنتی‌اکسیدان A.O.2246، در سال 1977، توسط واکنش تراکمی ترکیبات فنولی با دی‌متوکسی متان (فرمالدئید دی متیل استال) یا متیلان با راندمان بالا و فقدان پساب، به وسیله گوروویچ<sup>2</sup> گزارش شد [26]. در این روش گوروویچ از کاتالیزورهای اسیدی در محدوده دمایی 30-140 °C استفاده کرد.

همچنین در روشی مشابه، واکنش تراکمی 2- ترشیو بوتیل پارا- کرزول با متیل سیلان در حضور اسید پرکلریک صورت گرفت [26]. اما این روش دارای یک مشکل اساسی بود و آن اینکه اسید پرکلریک نسبت به اسید سولفوریک قیمت بالاتری دارد و در نتیجه استفاده از این روش در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه نیست. اما واکنش تراکمی پیوسته 2- ترشیو بوتیل پارا- کرزول با متیلان در حضور کاتالیزور رزین تبادل کاتیونی اولین بار توسط گروه تحقیقاتی گوروویچ گزارش شد [26]. این روش دارای راندمان بالا، خلوص مطلوب و زمان کوتاه بود اما در مقابل آن عواملی مانند پیچیدگی سیستم عملیاتی، قابل دسترس نبودن کاتالیزور و مشکلاتی در زمینه بازیافت کاتالیزور، از معایب این روش به شمار می‌رفتند. در سال 1979، یک گروه فرانسوی توانستند آنتی‌اکسیدان A.O.2246 را از طریق واکنش تراکمی 2- ترشیو بوتیل پارا-کرزول با تری اکسی متیلان در محلول آبی فرمیک اسید سنتز کنند [27]. اما این روش نیز معایبی مانند

1-Bigi  
2-Gurovich

با توجه به مشکلات روش هارت، تحقیقات زیادی در خصوص بهینه سازی استفاده از ترشیوبوتیل الکل گزارش شده است. استفاده از کاتالیزورهای تعویض یونی [35] و [34]، هتروپلی اسیدها روی اکسیدهای فلزی جامد [36-38]، TPA/ZrO<sub>2</sub> [39] و WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> [40] 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 آماده سازی کاتالیزور و پرهزینه بودن آن‌ها باعث شده که این روش‌ها عموماً به لحاظ صنعتی، مورد توجه نباشند. عیب عمده‌ی دیگر این روش‌ها پایین بودن میزان تبدیل پارا-کرزول به محصول می‌باشد که باعث می‌شود ماده اولیه‌ی واکنش نداده نیز همراه محصول اصلی باقی بماند. با مقایسه‌ی 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 و به دلایل 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.

متیل ترشیوبوتیل اتر به عنوان عامل ترشیو بوتیله کننده نسبت به سایر عوامل ترشیو بوتیله کننده دارای مزایایی به شرح زیر است:

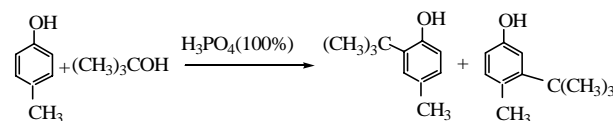
- تجزیه متیل ترشیوبوتیل اتر به میزان قابل توجهی در دمای پایین‌تر از 75°C آغاز می‌شود.
- در دمای واکنش، حتی در لحظه صفر از واکنش، وجود متانول توسط کروماتوگرافی گازی ثابت شده است، بنابراین تولید ایزوبوتیلین به صورت آنی می‌باشد و در هر لحظه ایزوبوتیلین آماده، برای واکنش با پارا-کرزول وجود دارد.

- همه ایزوبوتیلین تولید شده در راکتور واکنش، مصرف شده و هیچ ایزوبوتیلین آزاد در فاز گازی دیده نمی‌شود.
- در دمای بالا، توده‌ای شدن ایزوبوتیلین صورت نمی‌گیرد.
- متانول تولید شده، قابل بازیابی می‌باشد.

گزارش‌های متعددی در خصوص واکنش پارا-کرزول با MTBE ارائه شده است.

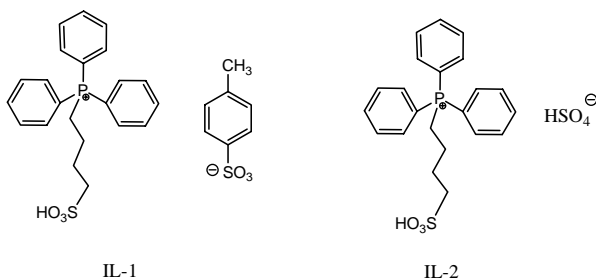
اکثر این تحقیقات بر اساس استفاده از رزین‌های تعویض کاتیونی (نظیر: AC-10 [29]، وافاتیت<sup>1</sup> Ok-80، آمبرلیست<sup>2</sup> A-15 [30]، لواتیت<sup>3</sup> SPc120 [31]) به عنوان کاتالیزور می‌باشند. یاداو<sup>4</sup> و همکارانش آلکیلاسیون پارا-کرزول را با استفاده از MTBE در حضور کاتالیزور اسید قوی UDCaT-1 گزارش کردند [32]. بر اساس نتایج گزارش شده، راندمان تبدیل پارا-کرزول به محصول حد واسط بسیار پایین (در حد 45%) می‌باشد. علاوه بر این، فرآیند تهیه و آماده سازی کاتالیزور بسیار سخت و مشکل بوده و از طرفی متانول تولید شده در محیط، باعث غیر فعال شدن سطح کاتالیزور می‌شود که بایستی سریعاً از محیط خارج شود.

استفاده از ترشیوبوتیل الکل به منظور آلکیلاسیون فنل‌ها از روش‌های شناخته شده ترشیوبوتیل‌سیون می‌باشد. برای نخستین بار، هارت<sup>5</sup> و همکارانش در سال 1949، تولید 2- ترشیو بوتیل - 4- متیل فنل را از واکنش پارا-کرزول با ترشیو بوتیل الکل توسط فسفریک اسید 100% با راندمان 63/4% گزارش کردند (شکل 2) [33]. این روش، علیرغم سهولت فرآیند تولید، به دلیل کامل نبودن واکنش و همراه بودن پارا-کرزول واکنش نداده دارای راندمان پایین بوده و برای جداسازی محلول 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 2- واکنش پارا-کرزول با ترشیوبوتیل الکل در حضور فسفریک اسید 100%.

واکنش جدا شد و مقدار دقیق گزینش پذیری محصولات با تکنیک (GC) تعیین شد.



IL-1: triphenyl(butyl-4-sulphonyl)phosphonium toluenesulfonate  
IL-2: triphenyl(butyl-4-sulphonyl)phosphonium sulfonate

شکل 3- ساختار مایعات یونی سنتز شده.

پس از تبخیر حلال، ترکیب زرد کم رنگ (2- ترشیوبوتیل پارا- کرزول با نقطه ذوب °C 50-53) بدست آمد. برای مخلوط‌های ناخالص بدست آمده، کروماتوگرافی ستونی ساده با استفاده از مخلوط هگزان نرمال و اتیل استات با نسبت 1:5 برای جداسازی محصول 2و6- دی- ترشیوبوتیل پارا- کرزول (رسوب زرد پر رنگ با نقطه ذوب °C 69-71) به کار رفت و اتیل استات برای جداسازی 2- ترشیوبوتیل پارا- کرزول استفاده شد. مایع یونی نیز چند بار با اتیل استات شسته شد و سپس در دمای °C 60 در خلأ خشک شد و دوباره در واکنش استفاده شد. کلیه آزمایشات مربوط به بهینه سازی مقدار مایع یونی، نسبت مولی واکنشگرها، دما و زمان واکنش با استفاده از سیستم فوق انجام شدند.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- بررسی تأثیر نوع و مقدار مایع یونی

در جدول (1) تأثیر ترکیب و مقدار مایع یونی روی تبدیل پارا- کرزول و گزینش پذیری محصولات در شرایط دمای °C 90، نسبت مولی پارا- کرزول به متیل ترشیوبوتیل اتر 1:1 و زمان 12 ساعت نشان داده شده است.

مشاهدات نشان داد که تبدیل پارا- کرزول با افزایش مقدار مایع یونی برای هر دو ساختار کاهش پیدا می‌کند. علت آن احتمالاً تشکیل مقدار بیشتر متانول در محیط واکنش است زیرا در این شرایط تماس مواد اولیه با یکدیگر کمتر شده و در نتیجه مقدار محصولات کاهش می‌یابد.

بر همین اساس، در این تحقیق از متیل ترشیوبوتیل اتر در حضور مایعات یونی اسید برونستد برای تهیه 2- ترشیو بوتیل-4- متیل فنل استفاده شد. لازم به ذکر است که مایعات یونی انتخاب شده دارای قدرت اسیدی مناسب برای کatalیز کردن این واکنش می‌باشند. اما مزیت اصلی استفاده از این دسته از مایعات یونی، عدم نیاز به استفاده از حلال‌های آلی دیگر است که با توجه سایر کارهای انجام شده در حضور مایعات یونی اسیدی و کatalیست‌های دیگر، نقطه عطف این کار محسوب می‌شود.

## 2- بخش تجربی

### 2-1- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مصرفی جهت انجام واکنش‌ها یا از مواد صنعتی (پارا- کرزول صنعتی 98%) و یا از شرکت مرک آلمان (پارا- کرزول، متیل ترشیو بوتیل اتر، اسید سولفوریک 98%، 1و4- بوتان سالتون، تری فنیل فسفین، پارا- تولوئن سولفونیک اسید، دی اتیل اتر و تولوئن) تهیه شدند. دستگاه FT-IR از نوع Perkin Elmer 1710 و دستگاه NMR از نوع NMR (300-500 MHz)، (با حلال D<sub>2</sub>O و شاهد (TMS)) برای شناسایی محصولات مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری نقطه ذوب از دستگاه Digital Melting Point IA 8103 استفاده شد و برای بررسی روند پیشرفت واکنش از TLC و برای تعیین میزان گزینش‌پذیری محصولات واکنش از کروماتوگرافی گازی (GC) مدل HP 5890 با ستون موئین، گاز نیتروژن در دمای °C 130 و با سرعت جریان 1/5 میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد.

### 2-2- سنتز مایعات یونی

مایعات یونی اسیدی بکار رفته در این کار با توجه به روش کار موجود در منابع سنتز شدند [41]. متداول‌ترین راه شناسایی مایعات یونی بررسی طیف‌های NMR و IR این ترکیبات می‌باشد [41]. در شکل (3) ساختار مایعات یونی سنتز شده نشان داده شده است.

### 2-3- روش سنتز 2- ترشیوبوتیل-4- متیل فنل (حد واسط)

مقدار 1 میلی مول از هر یک از مواد اولیه شامل پارا- کرزول، متیل ترشیوبوتیل اتر و مایعات یونی [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H][PTSA] و یا [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H][HSO<sub>4</sub>] در بالن دو دهانه دارای مگنت ریخته شد. در پایان واکنش، با افزودن 10 میلی لیتر اتیل استات، مایع یونی از مخلوط

جدول 1- بررسی تأثیر نوع و مقدار کاتالیزور روی تبدیل پارا-کرزول و گزینش پذیری محصولات.

ردیف	مایع یونی	فرمول ساختاری مایع یونی	نسبت مولی مایع یونی به پارا-کرزول	% تبدیل پارا-کرزول	% گزینش پذیری TBC	% گزینش پذیری DTBC
1	IL-1	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-]$	1 : 0/5	30/3	100	
2	IL-1	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-]$	1 : 1	35/5	100	
3	IL-1	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-]$	1 : 1/5	30/1	100	
4	IL-2	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$	1 : 0/5	60/9	82/8	17/2
5	IL-2	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$	1 : 1	56/3	76/3	23/7
6	IL-2	$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$	1 : 1/5	55/1	73	27

جدول 2- بررسی تأثیر مقدار عامل ترشیوبوتیلاسیون روی تبدیل پارا-کرزول و گزینش پذیری محصولات.

ردیف	نسبت مولی MTBE به پارا - کرزول	% تبدیل پارا - کرزول	% گزینش پذیری TBC	% گزینش پذیری DTBC
1	1 : 0/5	60/9	82/8	17/2
2	1 : 1	63/6	85/3	14/7
3	1 : 1/5	78/4	88/4	11/6
4	1 : 1/75	83/9	80/8	19/2

در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول با متیل ترشیوبوتیل اتر، میزان پیشرفت واکنش به قدرت اسیدی کاتالیزور بستگی دارد و در مایعات یونی دارای پایه کاتیون یکسان قدرت اسیدی مایع یونی به اسیدیته آنیون آن وابسته است. در میان دو مایع یونی بکار رفته در این واکنش، قدرت اسیدی آنیون  $\text{HSO}_4^-$  بیشتر از  $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$  است.

همچنین مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  ویسکوزیته کمتری نسبت به مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-]$  دارد. با توجه به دلایل ذکر شده می توان انتظار داشت که واکنش در حضور مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  بهتر انجام گیرد. نتایج تجربی واکنش نیز دلایل ذکر شده را برای روند بهتر واکنش تایید می کند. با توجه به میزان گزینش پذیری محصول مطلوب 2- ترشیوبوتیل پارا-کرزول (جدول 2، ردیف 3). همان طور که ملاحظه می شود، افزایش بیشتر مقدار معرف در محیط واکنش تنها باعث افزایش مقدار محصول جانبی 2 و 6- دی- ترشیوبوتیل پارا-کرزول شده است.

### 3-3- بررسی تأثیر دمای واکنش

جدول (3) تأثیر دمای واکنش را روی تبدیل پارا-کرزول و گزینش پذیری محصولات در حضور مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  با نسبت مولی 1 : 0/5 از مایع یونی به پارا-کرزول و نسبت مولی MTBE به پارا - کرزول 1 : 1/5 و مدت زمان 12 ساعت نشان می دهد.

تبدیل پارا- کرزول از دمای  $70^\circ\text{C}$  تا دمای  $90^\circ\text{C}$  افزایش یافت و ماکزیم تبدیل در دمای  $90^\circ\text{C}$  بدست آمد. در دماهای پایین تر از  $90^\circ\text{C}$  مایع یونی به خوبی ذوب نمی شود در نتیجه مواد به خوبی با همدیگر ترکیب نمی شوند ولی با افزایش دما تا  $90^\circ\text{C}$  مایع یونی به خوبی ذوب شد و بهترین نتیجه در این دما حاصل شد. افزایش دما تا  $100^\circ\text{C}$  باعث افزایش مقدار محصول جانبی شده و با افزایش بیشتر

در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول با متیل ترشیوبوتیل اتر، میزان پیشرفت واکنش به قدرت اسیدی کاتالیزور بستگی دارد و در مایعات یونی دارای پایه کاتیون یکسان قدرت اسیدی مایع یونی به اسیدیته آنیون آن وابسته است. در میان دو مایع یونی بکار رفته در این واکنش، قدرت اسیدی آنیون  $\text{HSO}_4^-$  بیشتر از  $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$  است.

همچنین مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  ویسکوزیته کمتری نسبت به مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-]$  دارد. با توجه به دلایل ذکر شده می توان انتظار داشت که واکنش در حضور مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  بهتر انجام گیرد. نتایج تجربی واکنش نیز دلایل ذکر شده را برای روند بهتر واکنش تایید می کند. با توجه به میزان گزینش پذیری محصول مطلوب 2- ترشیوبوتیل پارا-کرزول (جدول 1، ردیف 4)، مایع یونی شماره (2) بهترین نتایج را در بر داشت، به همین دلیل، آزمایشات بهینه سازی پارامترهای موثر در واکنش در حضور مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$  صورت گرفتند.

### 3-2- بررسی تأثیر نسبت مولی پارا- کرزول به متیل ترشیوبوتیل اتر

در جدول (2) اثر مقدار عامل آلکیله کننده، متیل ترشیوبوتیل اتر (MTBE) روی تبدیل پارا-کرزول و گزینش پذیری محصولات با

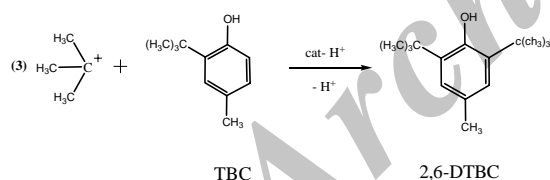
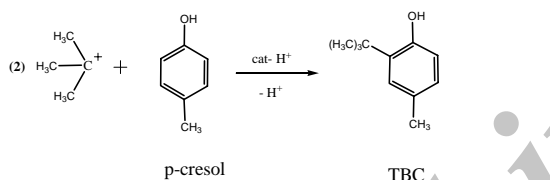
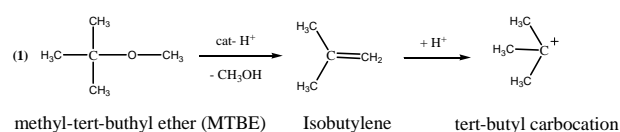
قرار گرفت. در هر بار بازیافت، مقداری از کاتالیزور در اثر شستشو از بین می‌رود. ولی در جرم معین و نسبت ثابت کاتالیزور، درصد تبدیل و بازده واکنش کاهش چشم‌گیری نداشت. نتایج این بررسی در جدول (5) آورده شده است.

جدول 5- بررسی اثر بازیابی مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$  در واکنش.

تعداد دفعات بازیافت	درصد تبدیل پارا- کرزول	% گزینش پذیری TBC	% گزینش پذیری DTBC
0	73/2	91/7	8/3
1	69/8	89/3	10/7
2	68/3	88/7	11/3

### 3-6- مکانیسم واکنش

در شکل (4) مکانیسم پیشنهادی واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا- کرزول در حضور معرف ترشیوبوتیل اتیل اتر نشان داده شده است.



شکل 4- مکانیسم واکنش ترشیوبوتیلاسیون با استفاده از مایعات یونی و معرف آلکیل کننده متیل ترشیو بوتیل اتر.

به طور کلی ترشیوبوتیلاسیون پارا- کرزول توسط پروتونه کردن عامل ترشیوبوتیله کننده با کمک مایع یونی اسید برونستد آغاز می‌شود. محاسبات صورت گرفته حاکی از آن است که بار منفی اتم اکسیژن در ترکیب پارا- کرزول برابر با 0/71- و بار منفی اتم‌های کربن 2 و 6 حلقه برابر با 0/24- می‌باشد [41]. در نتیجه کربوکاتیون حاصل از متیل ترشیوبوتیل اتر دو موقعیت برای اتصال در پیش رو دارد. اتم اکسیژن

دما تا 120°C، واکنش در جهت عکس (الکیل زدایی) یعنی شکستن پیوندها و تشکیل مواد اولیه پیش رفت.

جدول 3- بررسی تأثیر دمای واکنش روی تبدیل پارا- کرزول و گزینش پذیری محصولات.

ردیف	دما (°C)	% تبدیل پارا - کرزول	% گزینش پذیری TBC	% گزینش پذیری DTBC
1	70	63/2	86/5	13/5
2	90	78/4	88/6	11/4
3	100	80/7	83/8	16/2
4	120	73/2	75/4	24/6

### 3-4- بررسی تأثیر زمان واکنش

جدول (4) تأثیر زمان واکنش را بر روی تبدیل پارا- کرزول و گزینش پذیری محصولات، در نسبت مولی 1 : 0/5 از  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$  به پارا- کرزول، نسبت مولی 1 : 1/5 از MTBE به پارا - کرزول و دمای 90°C نشان می‌دهد. افزایش زمان واکنش باعث افزایش مقدار محصولات می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده زمان بهینه واکنش 7 ساعت بود و در این مدت زمان، محصول اصلی واکنش به بیشترین مقدار خود رسید و پس از آن تقریباً واکنش به کندی صورت گرفت و افزایش زمان واکنش تنها باعث افزایش مقدار ناچیزی در محصول جانبی شد.

جدول 4- بررسی تأثیر زمان واکنش روی تبدیل پارا- کرزول و گزینش پذیری محصولات.

ردیف	زمان (ساعت)	% تبدیل پارا - کرزول	% گزینش پذیری TBC	% گزینش پذیری DTBC
1	4	5/4	100	
2	7	73/2	91/7	8/3
3	10	75/6	89/4	10/6
4	12	78/4	88/6	11/4

### 3-5- بازیابی مایع یونی

پس از انجام واکنش، مایع یونی  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$  از طریق اضافه کردن 10 میلی لیتر از اتیل استات به مخلوط واکنش کاملاً رسوب کرده و از مخلوط واکنش جداسازی شد. بعد از چند بار شستشو با اتیل استات و خشک کردن در خلأ، مجدداً مایع یونی در شرایط بهینه واکنش مورد استفاده قرار گرفت. این مایع یونی نیز مجدداً از مخلوط واکنش جدا شده و پس از شستشو مورد استفاده

اکسیدان A.O.2246 مورد استفاده قرار می‌گیرد. محصول O-آلکیلاسیون در این واکنش تشکیل نشد. مزیت اصلی این ترکیبات نسبت به دیگر کاتالیزورهای بکار رفته در این واکنش این است که این مایعات یونی علاوه بر نقش کاتالیزور به عنوان حلال نیز بکار گرفته شدند. در نتیجه نیازی به استفاده از حلال‌های سمی و خطرناک آلی در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول نیست. بازیابی راحت کاتالیزور، فشار بخار پایین، ایمنی، عدم آلودگی زیست محیطی و پایداری گرمایی و شیمیایی این ترکیبات از جمله مزایای استفاده از آنها بشمار می‌رود. در این واکنش از معرف متیل ترشیوبوتیل اتر برای ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول استفاده شد که دارای مزیت‌هایی نسبت به سایر معرف‌های ترشیوبوتیل کننده 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.; Muyaami, 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."; Propellant, Explos., Pyrotech. 1998, 32, 272-273.
- [4] Gonzalez, V. "Thermo-Oxidation of Elastomers by Differential Scanning Calorimetry."; Rubber Chem. Technol. 1981, 54, 134-135.
- [5] Beck, W. H. "Pyrolysis Studies of Polymeric Materials Used as Binders in Composite Propellants: A review."; Combust. Flame 1987, 70, 171-172.
- [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] Kirk, R. D.; Othmer D. F. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology."; 3rd ed., Wiley Interscience, New York 1978, 2, 668-669.
- [8] Carlton, A. A.; "Alkylation of Phenol with *t*-Butyl Alcohol in the Presence of Perchloric Acid."; J. Org. Chem. 1948, 13, 120-128.
- [9] فارغی علمداری، ر.، ذکری، ن.، الیاسی، س. مستند "طراحی و راه‌اندازی سیستم پنج تولید ترکیب بیس (4-متیل -2-ترشیوبوتیل هیدروکسی فنیل) متان (A.O.2246)."، نشریه تحقیق و توسعه مواد پراثرژی، مرداد ماه 1387.
- [10] Harmer, M.A.; Sen, Q. "Mechanisms of Catalyst Deactivation."; Appl. Catal. A. 2001, 221, 45-62.
- [11] Selvaraj, M.; Kawi, S. "Tert-Butylation of *p*-Cresol with *t*-Butyl Alcohol Over Mesoporous Materials."; Micropor. Mesopor. Mater. 2007, 98, 143-149.

بر روی حلقه به علت الکترون‌گاتیوی بیشتر نسبت به اتم‌های کربن، تمایل بیشتری برای اتصال به کربوکاتیون و تشکیل محصول اتری را خواهد داشت. اما در حضور مایعات یونی دارای کاربرد ویژه که در این کار مورد استفاده قرار گرفته است و با به‌کارگیری عامل آلکیل کننده متیل ترشیوبوتیل اتر هیچ محصول اتری که حاصل از آلکیلاسیون اتم اکسیژن گروه هیدروکسی موجود در حلقه پارا-کرزول است مشاهده نشده است. به طور کلی، محصول اتری در دماهای پایین و قدرت اسیدی ضعیف تشکیل خواهد شد و سطح انرژی بالای محصول اتری، باعث ناپایدار شدن این ترکیب می‌گردد و در صورت تشکیل نیز به سرعت به محصولی که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است یعنی محصولات C-آلکیلاسیون تبدیل خواهد شد. با توجه به عدم تشکیل محصول اتری در این واکنش، می‌توان چنین نتیجه گرفت که قدرت اسیدی مایع یونی و دمای واکنش برای تشکیل محصول اتری چندان مساعد نمی‌باشد. با پیشرفت واکنش و در صورت وجود کربوکاتیون ترشیوبوتیل، واکنش تا تشکیل محصول 2و6-دی ترشیوبوتیل پارا-کرزول پیش خواهد رفت.

### 4- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز حد واسط 2-ترشیوبوتیل -4-متیل فنل با استفاده از مایعات یونی اسید برونستد مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا دو مایع یونی دارای کاربرد ویژه که دارای گروه عاملی اسیدی بر روی کاتیون خود می‌باشند، سنتز شدند، سپس هر کدام از این مایعات یونی برای واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول به منظور سنتز حد واسط مورد نظر بررسی گردیدند. در این کار مشخص شد که واکنش در حضور مایع یونی اسیدی تری فنیل (بوتیل -4-سولفونیل) فسفونیوم سولفونات بهترین نتایج را در دارد. محصول اصلی این واکنش 2-ترشیوبوتیل پارا-کرزول با گزینش پذیری 91/7% و تبدیل پارا-کرزول 73/2% در شرایط بهینه واکنش بدست آمد، که در مقایسه با سایر مایعات یونی به کار گرفته شده در این واکنش، گزینش پذیری بهتری برای محصول نشان می‌داد. در روش ارائه شده، مایعات یونی اسید برونستد به عنوان حلال و کاتالیزور در واکنش ترشیوبوتیلاسیون پارا-کرزول استفاده شدند. محصول اصلی این واکنش 2-ترشیوبوتیل پارا-کرزول بود که برای تهیه آنتی



- [27] Gahill, P. J.; Decesosa, P. "Synthesis of Bisdialkylphenols"; US Patent 4,025,249, 1979.
- [28] فایزر، ویلیامسون؛ ترجمه هروی، مجید؛ موثق، برهمن؛ بکاولی، مهدی؛ عامل محرابی، ابراهیم؛ "شیمی آلی تجربی"، انتشارات طاق بستان دانشگاه رازی، ص 367، سال 1375.
- [29] Merger, F.; Nestler, G. "Alkylation of Hydroquinone with Methyl *Tert*-butylether and *Tert*-butanol."; Ger. Patent 2,740,590, 1979.
- [31] 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, 541-548.
- [32] Macho, V.; Kavala, M.; Matsukova, M.; Holuik, J. "The Oxidative Dehydrogenation of Methyl *isobutyrate* to Methyl *metacrylate*."; J. Ropu. Uhlie. 1981, 23, 26-29.
- [33] Yadav, G. D.; Pujari A. A.; Joshi, A. V. "Alkylation of *p*-Cresol with Methyl *Tert*-Butyl Ether (MTBE) Over a Novel Solid Acid Catalyst UDCaT-1."; Green Chem. 1999, 1, 269-274.
- [34] Hart, H.; Haglund, E. A. "*o*-*t*-Butylphenol."; J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1966-1967.
- [35] Decastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Hoelderich, W. F. "Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene."; J. Catal. 2000, 196, 86-94.
- [36] Ono, Y.; Imelik, B. "Catalysis by Zeolites.", Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [37] Hino, M.; Arata, K. "Synthesis of Solid Super Acid of Tungsten Oxide Supported on Zirconia and its Catalytic Action for Reactions of Butane and Pentane."; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 18, 1259-1260.
- [38] Iglesia, E.; Soled, S. L.; Karter, G. M. "Isomerization of Alkanes on Sulfated Zirconia: Promotion by Pt and by Adamantyl Hydride Transfer Species."; J. Catal. 1993, 144, 238-253.
- [39] Kuba, S.; Lukinskas, P.; Grasselli, R. K.; Gates, B. S. "Structure and Properties of Tungstated Zirconia Catalysts for Alkane Conversion."; J. Catal. 2003, 216, 353-361.
- [40] Boyse, R. A.; Ko, E. I. "Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and Its Relationship to Acidic Properties."; J. Catal. 1997, 171, 191.
- [41] 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, 44-45.
- [42] Kondamudi, K.; Elavarasan, P.; Dyson, P. J.; Upadhyayula, S. "Alkylation of *p*-Cresol with *Tert*-butyl Alcohol Using Benign Bronsted Acidic Ionic Liquid Catalyst."; J. Mol. Catal. A. 2010, 321, 34-41.
- [43] Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. "Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts."; J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 5962-5963.
- [12] Zhang, K.; Zhang, H.; Xiang, G.; Xu, D.; Liu, S.; Li, H. "Alkylation of Phenol with *Tert*-butyl Alcohol Catalyzed by Large Pore Zeolites."; J. Appl. Catal. A. 2001, 207, 183-190.
- [13] حسین آبادی، زهرا؛ "بررسی سنتز آنتی اکسیدان A.O.2246 از طریق ترشیوبوتیلاسیون پارا - کرزول با معرف ترشیوبوتیل کل در حضور نانو کاتالیست‌های فلزی اسیدی"، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، بهمن 1389.
- [14] Yadav, G. D.; Thorat, T. S. "Kinetics of Alkylation of *p*-Cresol with Isobutylene Catalyzed by Sulfated Zirconia."; Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 721-731.
- [15] UshaNandhini, K.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. "*t*-Butylation of Phenol Over Mesoporous Alumino phosphate and Heteropolyacid Supported Alumino phosphate Molecular Sieves."; J. Mol. Catal. A. 2004, 223, 201-210.
- [16] Sato, T.; Sekiguchi, G.; Adschiri, T.; Arai, K. "Non-Catalytic and Selective Alkylation of Phenol with Propan-2-ol in Supercritical Water."; Chem. Commun. 2001, 17, 1566-1568.
- [17] Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y. "Bronsted Acidic Ionic Liquids: A Green, Efficient and Reusable Catalyst System and Reaction Medium for Fischer Esterification."; J. Mol. Catal. A. 2005, 234, 107-110.
- [18] Gui, J.; Ban, H.; Cong, X.; Zhang, X.; Hu, Z.; Sun, Z. "Selective Alkylation of Phenol with *Tert*-Butyl Alcohol Catalyzed by Brønsted Acidic Imidazolium Salts."; J. Mol. Catal. A. 2005, 225, 27-31.
- [19] Liu, S.; Xie, C.; Yu, S.; Liu, F.; Ji, K. "Esterification of  $\alpha$ -Pinene and Acetic Acid Using Acidic Ionic Liquids as Catalysts."; Catal. Commun. 2008, 9, 1634-1638.
- [20] Liu, X.; Zhou, J.; Guo, X.; Lin, M.; Ma, X.; Song, C.; Wang, C. " $SO_3H$ -Functionalized Ionic Liquids for Selective Alkylation of *p*-Cresol with *Tert*-Butanol."; Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 5298-5303.
- [21] Kondamudia, K.; Elavarasana, P.; Dyson, P. J.; Upadhyayula, S. "Alkylation of *p*-Cresol with *Tert*-Butyl Alcohol Using Benign Bronsted Acidic Ionic Liquid Catalyst."; J. Mol. Catal. A. 2010, 321, 34-41.
- [22] Davis, A. R.; Sullivan, F. A. V. "2,2'-Alkyene Bis-4, 6-Dialkylphenols as Rubber Stabilizer."; US Patent 2,538,355, 1951.
- [23] Sullivan, F. A. V.; Conn, G. "Process for Preparing Methylene Bisphenols."; US Patent 2,796,445, 1957.
- [24] Pullman, J. C.; Conn, G. "Stabilization of Polyethylene."; US Patent 2,675,366, 1954.
- [25] Bigi, F.; Confort, M. L.; Maggi, R.; Satrori, G. "Trialkylamine Controlled Phenol-Formaldehyde."; US Patent 2,796,445, 1957.
- [26] Gurvich, Y. A.; Grinberg, A. A.; Liakumovich, A. G.; Michurov, J. I.; Starikova, O. F. "Production of 2,2'-Methylenebis(4,6-Dialkyl-Phenols)."; US Patent 1,475,973, 1977.