[一般論文]

遷移金属および臭素イオンを触媒とする
2-イソプロピルナフタレンの自動酸化

神谷佳男*, 熊倉敏裕, 林 信夫, 宮田英明

東京理科大学工学部工業化学科, 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

(平成 4 年 4 月 9 日受理)

2-イソプロピルナフタレンを酢酸中 Co-Mn-Br 系触媒により酸素酸化すると, 2-アセチルナフタレンおよび 2-ナフチル-2-プロパノールを経由して 2-ナフトエ酸を生成する。基質濃度の増加に対して, 酸化速度は極大値に達したのち減少し, ある濃度以上では基質濃度は負の効果を示した。また, 酸化速度は触媒濃度に比例して増加し, Br/Metal 比に対しては 3.0 において最大値を示した。遷移金属触媒の混合により, Co-Mn 系および Co-Ce 系では相乗効果が認められた。酸化機構の検討によれば, アセチル基は選択的にカルボキシル基を生成するが, ジメチルオキシメチル基からのカルボキシル基の収率は低温反応ではあまり高くないことが明らかにされた。

1. は し が き

最近, 高機能性材料の原料として 2,6-ナフタレンジカルボン酸^{1),2)}が注目されており, 製造法として 2,6-ジアルキルナフタレンの液相酸化^{3),4)}が本命と考えられている。ジアルキルナフタレンの中では, ジイソプロピル置換体が分離精製が容易であるために, 有力な原料の一つと見られている。しかし, イソプロピル基の酸化によるカルボキシル基の生成反応は, メチル基の酸化と比べると, はるかに複雑であり, 反応機構および反応速度に関する詳細な検討が必要である。

イソプロピルベンゼン(クメン)を酸素酸化⁵⁾してクミルヒドロペルオキシドを合成するプロセスは, フェノール合成法の基本反応として工業的に重要であるため, 速度論的検討も詳細に行われている。しかし, 遷移金属触媒の存在下における酸化反応については, 連鎖開始反応に関するものが多く, 高度に酸化を進行させて安息香酸を生成する反応について検討した例は少ない。

筆者は前報⁶⁾において, クメンの遷移金属触媒による液相酸素酸化について詳細に検討し, 通常の触媒では酸化速度が限界値に達するが, Co-Mn-Br 系触媒を酢酸溶液中で使用すると, 著しく大きな酸化速度が得られることを明らかにした。また, ジメチルナフタレン^{7),8)}の Co-Mn-Br 系触媒による酸素酸化反応の特徴についても, 詳細な検討を行っている。

本報告では, 2-イソプロピルナフタレンの Co-Mn-Br 系触媒による自動酸化について, 酸化速度と生成物を詳細に検討し, イソプロピル基の酸化反応の特徴を明らかにし, 併せてナフタレン環の効果についても知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

クメンおよび 2-イソプロピルナフタレンは, 市販特級品を酸, アルカリ, 純水で順次洗浄後, 蒸留して使用した。2-アセ

チルナフタレンは市販品をエタノールから再結晶し, アセトフェノンおよび 2-フェニル-2-プロパノールは市販特級品をそのまま使用した。

酢酸コバルト(Ⅱ), 酢酸マンガン(Ⅱ), 酢酸セリウム(Ⅲ)は市販品をそのまま, 臭化ナトリウムは 150°C で乾燥した後使用した。

酸素吸収速度の測定は, パイレックス製反応容器に所定量の基質, 触媒, 酢酸を入れ, 気相を純酸素で置換し, 反応温度まで加熱してから酸素圧の減少を圧力変換器により測定し, 反応溶液単位体積当たりの酸素吸収速度を計算した。

酸化生成物の定量については, 所定量の基質, 触媒, 酢酸を還流器を付けた二ツ口フラスコ(100 ml)に入れ, 酸素ガスを送入しながら, 激しいかくはん下に酸化を行い, 各時間ごとに所定量の反応溶液を採取し, 下記の方法で生成物を定量した。

まず, 反応溶液から酢酸を減圧留去し, ついで水とエーテルを加え, 酸化生成物はエーテルで 3 回抽出して完全に回収した。エーテル溶液は硫酸マグネシウムで乾燥し, 酸成分をジアゾメタンでメチルエステル化した後, ガスクロ(島津 GC-9A, FID, 4m-OV17)により定量した。生成物の確認は, GC-MS, IR, ¹H-NMR などを用いて行った。純品を手でできなかった 2-イソプロピルナフタレンおよび 2-ナフチル-2-プロパノールの確認は, 酸化生成物から試料を単離し, GC-MS, IR, ¹H-NMR により行った。

3. 実験結果および考察

2-イソプロピルナフタレンの酸素酸化反応における生成物収率の経時変化を Table 1 に示す。

主要な酸化生成物は 2-アセチルナフタレン, 2-ナフチル-2-プロパノールおよび 2-ナフトエ酸であるが, 2-ナフトエ酸は, これらのケトンおよびアルコールを経由して生成するものと考えられる。アセチルナフタレンとナフチルプロパノールのモル比はほぼ 3 対 1 であるが, ケトンの割合が高いのは, クメンの酸化⁶⁾を参考にすると下式に示すように, クミルオキシ

* 連絡先

ラジカルによる水素引き抜き反応よりも、その β -開裂反応が優先して起こっているためと考えられる。基質濃度の影響も大きい。

アセチルナフタレンは酸化されて選択的にナフトエ酸を生成し、2-ナフチル-2-プロパノールの一部は脱水して2-イソプロペニルナフタレンを生成するが、大部分は酸化されて2-アセチルナフタレンを経由してナフトエ酸を生成するものと考えられる。

置換基の酸化速度および反応経路についての詳細は、クメンの場合を例にとり、後節において考察する。

Table 1 の酸化生成物を合計すると、モル回収率は 90% 前後に達するが、その他の生成物としてナフタレン環の開裂生成物であるトリメリット酸、 α -フトル酸が少量存在する。また、 α -メチルスチレンの液相自動酸化^{9),10)}において、酸素と基質の共重合体であるポリペルオキシドが多量に生成することが明らかにされているので、定量することができなかったが、2-イソプロペニルナフタレン経由で若干量のポリペルオキシドが生成しているものと推定される。

なお、**Table 1** の実験では、8~12 時間後に触媒がほとんど不活性化している。ナフトエ酸の収率を上げるためには、触媒の添加量を 2 倍以上にまで増加する必要があるが、この点の考察は後報で述べる予定である。

2-イソプロピルナフタレンの酸化速度を基質濃度に対してプロットした結果を **Fig. 1** に示す。トルエン¹¹⁾、エチルベンゼン¹²⁾、テトラリン¹³⁾など通常のアルキルベンゼンの場合に

は、基質濃度に対して 1 次の直線が得られるのと比較して全く異なった関係が認められた。すなわち、2-イソプロピルナフタレンの場合には、初め酸化速度は基質濃度に比例して増加す

Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 0.01 M, NaBr 0.02 M.

Solution : AcOH 85 vol%, substrate and PhCl 15 vol%.

Fig. 1 Effect of Substrate Concentration on the Rate of Oxidation of 2-Isopropyl-naphthalene Catalyzed by Co-Br at 70°C

Table 1 Oxidation Products from the Co-Mn-Br Catalyzed Oxidation of 2-Isopropyl-naphthalene in AcOH at 90°C

Reaction time [h]	Conversion [%]	Yield of products			
		2-Isopropyl-naphthalene	2-Acetyl-naphthalene	2-Naphthoic acid	2-Naphthyl-2-propanol
1	17	3.2	9.8	0	2.8
2	35	2.7	19.5	3.4	6.2
4	48	2.4	27.1	6.5	9.3
6	54	2.4	26.3	10.8	9.2
8	67	2.3	24.9	26.9	9.8
10	70	2.3	22.8	30.2	9.6
12	70	2.4	20.6	33.1	8.7

Substrate : 0.53 M.

Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 0.016 M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 0.004 M, NaBr 0.04 M.

るが、増加は漸次ゆるやかになって極大値を示し、さらに基質を増加すると減少する傾向を示した。このように、基質濃度が高くなると酸化反応が抑制される事実は非常に興味深いものである。

2-メチルナフタレンの酸化の場合においても、同様な相関関係が認められ、基質濃度 2.0 M の点に極大値が存在した。酸化抑制作用がナフタレン環に起因すると考えると、同一濃度に極大値が存在する事実を説明できる。前報では、2,6-ジメチルナフタレンの酸化⁷⁾による 2,6-ナフタレンジカルボン酸の生成反応について、収率が基質濃度に比例して減少する事実を認めたが、全く同様な現象と考えられる。

クメンと 2-イソプロピルナフタレンについて、基質濃度と酸化速度の関係を比較したのが Fig. 2 である。同じイソプロピル基の酸化でも、クメンの場合にはほぼ直線的な相関が認められ、イソプロピルナフタレンの場合には極大値が存在した。Fig. 2 では、触媒活性が酢酸濃度の影響を受け、酸化速度が変化することがあるので、酢酸濃度の影響を除くために、酢酸濃度を一定に保つ条件を採った。2-イソプロピルナフタレンの基質濃度-酸化速度曲線が Fig. 1 と Fig. 2 で若干異なり、極大点がずれているのは、主として触媒濃度すなわち触媒活性によるものと考えられる。

ナフタレン環によって自動酸化反応が抑制されるとする第一の理由として、ナフタレン環上の水素が反応活性種により引き抜かれ、Eqs. (4), (5) に示すような連鎖停止反応が起こる機構があげられる。アントラセンやテトラセンが炭化水素の自動酸化を抑制する事実は、Eqs. (4), (5) の $X\cdot$ が $ROO\cdot$ の場合について説明される。

Catalyst : $Co(OAc)_2$ 5×10^{-3} M, $Mn(OAc)_2$ 5×10^{-3} M, NaBr 0.02 M.

Solution : AcOH 85 vol%, substrate and PhCl 15 vol%.

Fig. 2 Effect of Substrate Concentration on the Rate of Oxidation of 2-Isopropyl-naphthalene and Cumene at 70°C

しかし、2-イソプロピルナフタレンの自動酸化反応を、0.02 M の AIBN を開始剤とし、70°C、酢酸溶液で行ったところ、基質濃度 1~5 M の範囲で酸化速度は基質濃度に対して正確に 1 次の関係を示した。したがって 70°C において、ナフタレン環はペルオキシラジカルに対して不活性であると結論される。

Figs. 1 および 2 の結果は、 $ROO\cdot$ よりも活性が高いことが認められている本反応の活性種¹⁵⁾ $Co(OAc)_2Br$ (反応性は $Br\cdot$ に近い) がナフタレン環と反応して、Eqs. (4), (5) のような反応が進行するものと考えられる。前報⁷⁾ において、 $Co-Mn-Br$ 系触媒による 2,6-ジメチルナフタレンの液相自動酸化生成物中に、環開裂生成物であるトリメリット酸およびナフタレン環臭化物を認めたので、本触媒反応でナフタレン環が一部酸化開裂することは確かめられている。

しかし、ナフタレン環による酸化抑制効果が極めて大きいのに、トリメリット酸の生成選択率は数%に過ぎないので、次のようなコンプレックス形成による活性種の不活性化機構も否定できないであろう。

ナフタレン環の反応機構の詳細については、後報で考察する予定である。

触媒濃度の効果を Fig. 3 に示す。酸化速度は触媒濃度に比例して増加するが、頭打ちになり見かけ上の次数が低下する傾向が認められる。イソプロピルナフタレンの酸化反応では、触媒濃度が 5×10^{-3} M 以上であることが適当であろう。

臭化ナトリウムの遷移金属イオンに対する添加比の効果は、Fig. 4 に示すように、トルエン、テトラリンその他のアルキルベンゼンの場合と同様な傾向を示すが、モル比が 2 以上になっても酸化速度がゆるやかに増加を続ける傾向に特徴が認められる。

2-アセチルナフタレンの酸化速度を触媒濃度に対してプロットした結果を Fig. 5 に示したが、アセチル基の酸化速度は見

Catalyst : $Co(OAc)_2/Mn(OAc)_2/NaBr = 4/1/10$ (molar ratio).

Substrate : 0.53 M.

Fig. 3 Effect of Metal Catalyst Concentration on the Rate of Oxidation of 2-Isopropyl-naphthalene in AcOH at 90°C

Substrate : 0.95 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 4×10^{-3} M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 4×10^{-3} M.

Fig. 4 Effect of NaBr Concentration on the Rate of Oxidation of 2-Isopropynaphthalene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

Substrate : 0.53 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{NaBr}=4/1/10$ (molar ratio).

Fig. 5 Effect of Catalyst Concentration on the Rate of Oxidation of 2-Acetylnaphthalene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 90°C

かけ上イソプロピル基の 1/5 程度であることを示している。

遷移金属-臭素イオン系触媒については、遷移金属について相乗効果⁵⁾が認められており、とくに Co-Mn 系が著名で *p*-キシレン酸化の工業プロセスに应用されている。その機構については、Mn(II)の方がCo(II)よりもペルオキシラジカルと速やかに反応する事実、および活性種がCo(III)であることから、次の反応式で説明される。

イソプロピルナフタレンの酸化における Co/Mn の混合効果を検討した例を Fig. 6 に示す。反応速度の極大値が $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn})=0.5$ の付近に現われており、メチルナフタレンの場合

Substrate : 0.95 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Mn}(\text{OAc})_2 = 0.01$ M, NaBr 0.02 M.

Fig. 6 Effect of Catalyst Composition on the Rate of Oxidation of 2-Isopropynaphthalene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

Substrate : 0.95 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Ce}(\text{OAc})_3 = 0.01$ M, NaBr 0.02 M.

Fig. 7 Effect of Catalyst Composition on the Rate of Oxidation of 2-Isopropynaphthalene Catalyzed by Co-Ce-Br in AcOH at 70°C

に $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn})=0.8$ で極大値を示すのとは異なった結果を示している。

ペルオキシラジカルの構造によって、遷移金属イオンとの反応速度が異なるのは当然であるから、極大値を示す Co/Mn 比が基質によって異なるのは不思議ではないが、詳細は不明である。

遷移金属の混合効果を Co-Ce 系について検討した結果を Fig. 7 に示す。極大値は Co-Mn 系よりもやや低く、曲線の形状はかなり異なるが、極大値を示す金属比は 1/1 前後であ

Substrate : 1.1 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Mn}(\text{OAc})_2 = 0.01 \text{ M}$, NaBr
0.02 M.

Fig. 8 Effect of Catalyst Composition on the Rate of Oxidation of 2-Acetylnaphthalene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

る。イソプロピルナフタレンの酸化に対しては Co-Ce 系も有力な触媒系と考えられる。

2-アセチルナフタレンの酸化における Co-Mn の混合効果を Fig. 8 に示す。極大値が $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 0.2 \sim 0.4$ に現われるところが、イソプロピルナフタレンと相違している。アセチルナフタレンの方が酸化速度が遅いので、ナフトエ酸の生成を目的とする反応では、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 0.4$ 程度の条件が適当と考えられる。

上述したように、クメンの酸化反応では、酸化速度は基質濃度に比例し、イソプロピルナフタレンの場合のような基質による抑制効果は認められない。また、中間生成物であるケトンやアルコールの酸化機構について容易に考察できるので、反応機構について以下のような検討を行った。

Co-Mn 系および Co-Ce 系における触媒の混合効果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Co-Mn 系ではクメンの酸化速度の極大値は、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 0.8$ のときに認められ、その値はイソプロピルナフタレンの場合の 1.3 倍にまで増加した。Co-Ce 系では極大値が $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Ce}) = 0.7$ のときに認められ、その値はイソプロピルナフタレンの場合とほぼ同様（基質濃度を考慮すると）であった。クメンとイソプロピルナフタレンでは、酸化速度が極大値を示す遷移金属比が異なることは興味深い。

クメンの各種酸化生成物を反応時間に対してプロットした結果を Fig. 11 に示す。中間生成物はアセトフェノンと 2-フェニル-2-プロパノールであり、最終生成物として安息香酸を生成した。少量生成する α -メチルスチレンは、フェニルプロパノールの脱水生成物であろう。

α -メチルスチレンは反応性が高く、ペルオキシラジカルに対して付加反応を行うので、2 量体以上のポリペルオキドが若干生成しているものと推定される。ガスクロマトグラムによれば、高分子量側にブロードなピークが認められた。

アセトフェノンと 2-フェニル-2-プロパノールの生成比は、

Substrate : 0.95 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Mn}(\text{OAc})_2 = 0.01 \text{ M}$, NaBr
0.02 M.

Fig. 9 Effect of Catalyst Composition on the Rate of Oxidation of Cumene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

Substrate : 1.2 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Ce}(\text{OAc})_3 = 0.01 \text{ M}$, NaBr
0.02 M.

Fig. 10 Effect of Catalyst Composition on the Rate of Oxidation of Cumene Catalyzed by Co-Ce-Mn in AcOH at 70°C

基質濃度が低くなるほどケトンに有利⁶⁾になる。本反応においてもアセトフェノンの生成量が多いのは、クメン濃度が低いことと、Co-Mn-Br 系触媒の特徴に基因するものと考えられる。

2-フェニル-2-プロパノールは、Fig. 12 に示すように、かなりゆっくりと酸化され、1 次生成物としてアセトフェノン、2 次生成物として安息香酸を生成し、副生成物として若干の α -メチルスチレンを与える。

これに対し、アセトフェノンはクメンと比べると 1/5 程度の速度で酸化され、90% 以上の収率で安息香酸を生成する (Fig. 13)。

Substrate : 0.53 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 0.016 M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 0.004 M, NaBr 0.04 M.

Fig. 11 Time Profile of Product Distribution in the Oxidation of Cumene Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

Substrate : 0.53 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 0.016 M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 0.004 M, NaBr 0.04 M.

Fig. 12 Time Profile of Product Distribution in the Oxidation of 2-Phenyl-2-Propanol Catalyzed by Co-Mn-Br in AcOH at 70°C

2-フェニル-2-プロパノールの場合、アセトフェノンと安息香酸の合計収率は約 50% に過ぎない。相当量の α -メチルスチレンが生成していることから推定すると、 α -メチルスチレン経由のポリペルオキシドおよびその分解生成物がかなり生成しているであろう。これらの重合型生成物は、厳しい条件で酸化すれば、究極的には大部分が安息香酸に転化するものと考えられる。

クメンを酸素初圧 40 kg/cm², 100°C, 24 h, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 3.2×10^{-2} M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 8×10^{-3} M, NaBr 8×10^{-2} M の条件下で酸化したところ、安息香酸の収率は 80% に達することが認められた。

以上の結果から、クメンの酸化スキームは Fig. 14 のように示すことができる。イソプロピルナフタレンも同様な経路で

Substrate : 0.53 M.
Catalyst : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 0.016 M, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 0.004 M, NaBr 0.04 M.

Fig. 13 Time Profile of Product Distribution in the Oxidation of Acetophenone in AcOH at 70°C

Fig. 14 Oxidation Scheme of Isopropyl Group on the Aromatic Ring

酸化が進行するものと考えられる。

4. ま と め

2-イソプロピルナフタレンを酢酸溶液中で Co-Mn-Br 系触媒により酸素酸化 (70~90°C) し、次の結論を得た。

- (1) 2-イソプロピルナフタレンの酸化は、中間体として 2-アセチルナフタレン、2-ナフチル-2-プロパノールおよび少量の 2-イソプロベニルナフタレンを生成し、さらに酸化を進めると 2-ナフトエ酸を生成する逐次反応により進行する。
- (2) 本触媒による 2-イソプロピルナフタレンの酸化速度は、基質濃度が低いときには基質濃度に比例して増加するが、この配は漸次ゆるやかになり、2.0 M 付近で極大値を示し、さらに濃度を増加すると減少する傾向が認められる。
- (3) 2-イソプロピルナフタレンの酸化速度は、遷移金属触媒濃度に比例してゆるやかに増加するが、Br/Metal 比についてはモル比 3.0 において最大値に達する。
- (4) 遷移金属の混合効果については、 $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mn})$ 比および $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce})$ 比のいずれについても、0.4 の点で極大値が認められる。

2-アセチルナフタレンの酸化においては、 $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mn})$ 比が 0.2~0.4 のあたりに極大値が存在する。

(5) 反応経路を検討するために、クメンを試料として酸化を行ったところ、イソプロピル基は主としてアセチル基とジメチ

ルオキシメチル基に変化するが、アセチル基の酸化によるカルボキシル基の生成がほぼ定量的に進行するのに対して、アルコール側鎖からのカルボキシル基の生成はあまり選択性の高い反応であることが明らかにされた。

References

- 1) Tanabe, T., *Kobunshi Kako*, **9**, 51 (1973).
- 2) Ouchi, I., Aoki, H. *et al.*, 17th Japan Congress on Materials Nonmetallic Materials, Proceedings, Kyoto, Japan, 1974, p. 274.
- 3) Sugi, Y., *Fine Chemical*, **18**, (18), 5, **18**, (19), 15 (1989).
- 4) Shirato, Y., Kato, T., *Shokubai*, **33**, 559 (1991).
- 5) Kamiya, Y., "Yuki Sanka Hanno", Gihodo, Tokyo (1974), p. 225.
神谷佳男, "有機酸化反応", 技報堂, 東京 (1974), p. 225.
- 6) Kamiya, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 830 (1970).
- 7) Kamiya, Y., Taguchi, T., Futamura, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1772 (1987).
- 8) Kamiya, Y., Taguchi, T., Futamura, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **32**, (5), 273 (1989).
- 9) Mayo, F. R. *et al.*, *J. Org. Chem.*, **39**, 889 (1974).
- 10) Mayo, F. R., Miller, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2480, 6701 (1958).
- 11) Sakota, K., Kamiya, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 641 (1968).
- 12) Kamiya, Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 897 (1966).
- 13) Kamiya, Y., *Tetrahedron*, **22**, 2029 (1966).
- 14) Mahoney, L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 444 (1964), **87**, 1089 (1965).
- 15) Kamiya, Y., *J. Catal.*, **33**, 480 (1974).

Summary

Autoxidation of 2-Isopropyl-naphthalene Catalyzed by Transition Metal and Bromide Ions

Yoshio KAMIYA, Toshihiro KUMAKURA, Nobuo HAYASHI,
and Hideaki MIYATA

Dept. of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162

Autoxidation of 2-isopropyl-naphthalene (IPN) catalyzed by transition metal and bromide ions in acetic acid was kinetically studied at 70–90°C. The oxidation of IPN resulted in the formation of 2-naphthoic acid *via* 2-acetyl-naphthalene and 2-naphthyl-2-propanol (Table I). The rate of oxidation of IPN was increased with increasing the substrate concentration, but showing a maximum value at 2.0 M it started to decrease with further increase in substrate concentration, probably due to inhibiting effect of naphthalene structure (Figs. 1 and 2). It should be mentioned that the rate of oxidation of cumene by the same catalysts is completely first order in the concentration of cumene (Fig. 2).

The rate of oxidation of IPN was increased with increase in the concentration of metal catalysts (Fig. 3) and also increased with increase in the molar ratio of bromide ion to transition metals below 3.0 (Fig. 4). The synergistic effect of transition metals on the oxidation of IPN was observed in the catalyst systems of Co–Mn–Br and Co–Ce–Br (Figs. 6 and 7). The rate of

oxidation of 2-acetylnaphthalene was also affected by the synergistic effect in the catalyst system of Co–Mn (Fig. 8), showing a maximum value at different metal composition, as compared with the case of IPN.

In order to clarify the mechanism of oxidation of isopropyl group on the aromatic ring, the oxidations of cumene and its oxidation intermediates such as acetophenone and 2-phenyl-2-propanol were studied as a function of reaction time.

In the oxidation of cumene, a different synergistic effect was observed in the catalyst systems of Co–Mn and Co–Ce, as compared with the oxidation of IPN (Figs. 9 and 10). The molar ratio of acetophenone to 2-phenyl-2-propanol was about 3:2 in the oxidation of 0.53 M cumene (Fig. 11). The oxidation of 2-phenyl-2-propanol gave rather poor yields of benzoic acid and acetophenone (Fig. 12), but on the other hand oxidation of acetophenone resulted in selective formation of benzoic acid (Fig. 13).

Keywords

Autoxidation, Isopropyl-naphthalene, Homogeneous catalysis, Cobalt–manganese–bromide catalyst