

Salen Co (II) 配合物催化苯乙烯环氧化的研究

张萍, 杨梅, 吕效平¹⁾

(南京工业大学 化学化工学院 超声化学工程研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究了 Salen Co (II) 配合物催化苯乙烯环氧化的反应. 考察了不同取代基水杨醛制备的配体所形成的 Co 配合物 1~4 及 (S, S)-1, 2-二苯基乙二胺与水杨醛形成的 Co 配合物 1(S, S)~3(S, S) 的催化氧化性能, 其中溴取代的配合物 2 和 2(S, S) 是最有效的催化剂. 以配合物 (2) 为催化剂, 氧气为氧化剂, 考察了反应温度、时间、溶剂等因素对苯乙烯环氧化反应的影响. 结果表明, 最佳反应条件为苯乙烯 10 mmol, 配合物 (2) 0.1%, 温度 90 °C, 反应时间 5 h 时, 苯乙烯的转化率为 97.1%, 环氧苯乙烷的选择性为 58.9%, 苯甲醛与苯甲酸的选择性为 36.1%. 并对反应机理进行了初步探讨.

关键词: Salen Co (II) 配合物; 催化环氧化; 苯乙烯; 氧气

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

烯烃催化环氧化反应能为医药及精细化工合成提供大量的中间体, 这些中间体通过选择性开环和官能团转换可以方便地合成许多有价值的化合物, 因此, 无论在工业化生产还是有机合成中都受到广泛的关注. 在烯烃环氧化反应中, 常用的氧化剂有分子氧、NaOCl、间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA)、PhIO、过氧碘酸盐、*t*-BuOOH、H₂O₂ 等^[1~7]. 然而, 无论从经济角度还是从环保角度看, 分子氧无疑是最理想的氧化剂, 已成为化学家所追求的热点^[8~13]. 然而当分子氧作为环氧化氧化剂时, 往往需要大量的还原剂或在自由基引发剂存在下反应. 迄今为止, 以常压分子氧为氧化剂, 在没有还原剂及自由基引发剂存在下, 进行烯烃环氧化反应的报导还很少^[14~17]. Groves 等^[14] 报道了在常温常压下, Ru^{IV}(TMP)(O)₂ 催化分子氧直接环氧化多种高活性内烯. 但催化活性较低、用量大, 反应时间较长. 最近, Tang 等^[17] 用 Co-MCM-41 分子筛催化苯乙烯环氧化, 环氧苯乙烷选择性达 62%, 但转化率不高. 因此, 研究单独使用分子氧进行烯烃催化环氧化是非常有意义的.

我们以水杨醛衍生物与乙二胺及 (S, S)-1, 2-二苯基乙二胺制备的 Schiff 碱配体, 与醋酸钴所形成的 Co 配合物 1~4 和 1(S, S)~3(S, S) 为催化剂, 在没有还原剂存在下, 氧气氧化苯乙烯. 考察

了配合物的催化活性及反应温度、时间、溶剂等因素对苯乙烯环氧化反应的影响, 找到了合成环氧化苯乙烯的最佳反应条件, 探索了反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

(1S, 2S)-1, 2-二苯基乙二胺购自 Aldrich 公司, 分析纯; 四水醋酸钴、苯乙烯、水杨醛、叔丁醇、乙二胺及所有试剂均为分析纯.

SP-6800A 型气相色谱仪: 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司; Trace-DSQ 质谱联用仪: 美国 Thermo Finnigan 公司; NEXUS670 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片): 美国 Nicolet 公司; EA1112 型元素分析仪: 意大利 Flash 公司.

1.2 Schiff 碱配体的合成

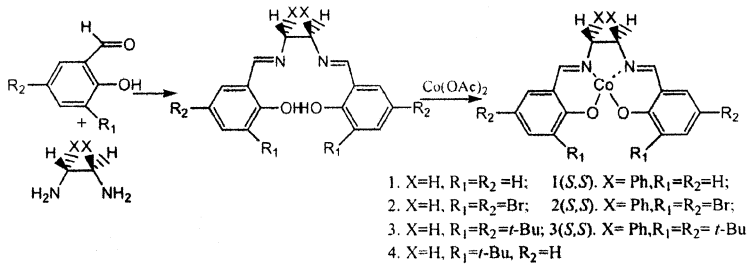
水杨醛衍生物: 3-叔丁基-2-羟基苯甲醛, 3, 5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛, 3, 5-二溴-2-羟基苯甲醛按文献^[18, 19]合成. (1S, 2S)-(–)-1, 2-二苯基乙二胺或乙二胺与相应的水杨醛衍生物合成了手性和非手性 Salen 配体 (Scheme 1). 将 2 mmol 水杨醛溶于 20 mL 乙醇中, 加入乙二胺 1 mmol, 混合物加热回流 (2 h) 或室温搅拌 (一夜), 得到黄色沉淀. 反应用薄层层析进行监控, 石油醚: 乙酸乙酯 = 6: 1. 冰水浴冷却, 过滤, 并用无水乙醇萃洗三次, 干燥,

收稿日期: 2006-02-21; 修回日期: 2006-04-17.

基金项目: 南京工业大学博士创新基金 (BSCX200508).

作者简介: 张萍, 女, 生于 1968 年, 博士生, 副教授.

1) 通讯联系人, E-mail: xplu@njut.edu.cn; 025-83587192.



图式 1 SalenCo(II) 配合物的制备

Scheme 1 Preparation of SalenCo(II) complexes

得亮黄色固体.

1.3 合成 Salen Co (II) 配合物

Salen Co (II) 配合物的合成参考文献^[20, 21], 将 Salen 配体溶于无水乙醇 (20 mL) 中, 1 mmol 的

四水醋酸钴乙醇溶液 (20 mL) 慢慢滴入其中, 在氮气保护下回流 6 ~ 9 h. 自然冷却, 过滤、洗涤、真空干燥. *t*-Bu 取代的配合物 (3, 3(*S, S*)) 用甲苯代替乙醇作溶剂. 表 1 给出所制备的 Salen Co 配合物

表 1 Salen Co (II) 配合物的元素分析

Table 1 Elemental analysis of Salen Co (II) complexes

Serial number	Substituents			Elemental analysis ^a		
	X	R ₁	R ₂	C	H	N
1	H	H	H	58.96 (59.08)	4.29 (4.31)	8.66 (8.62)
2	H	Br	Br	29.10 (29.95)	1.81 (1.56)	4.32 (4.37)
3	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	70.67 (69.95)	9.44 (8.38)	5.14 (5.10)
4	H	<i>t</i> -Bu	H	65.2 (65.9)	6.73 (6.86)	6.21 (6.41)
1(<i>S, S</i>)	Ph	H	H	70.41 (70.44)	4.62 (4.61)	5.83 (5.87)
2(<i>S, S</i>)	Ph	Br	Br	42.13 (42.37)	2.06 (2.27)	4.10 (3.53)
3(<i>S, S</i>)	Ph	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	75.64 (75.32)	7.57 (7.70)	4.01 (3.99)

^a Calculated values in parentheses

的元素分析数据.

1.4 IR 光谱^[22-25]

由于配体与其钴配合物的红外光谱比较相似,

因此, 表 2 中只列出两个主要的特征峰: 亚胺及酚的振动峰. 配体在 2800 - 2500 cm⁻¹ 范围有宽带弱吸收, 是酚羟基 (O - H) 的伸缩振动. 由于 OH...N

表 2 配体及配合物的 IR 数据

Table 2 IR spectra of ligands and complexes

Nonchiral ligands and cobalt complexes (cm ⁻¹)								
	L1	1	L2	2	L3	3	L4	4
ν (C = N)	1 639	1 630	1 636	1 632	1 639	1 632	1 640	1 640
δ (O - H)	1 282	-	1 285	-	1 220	-	1 276	-
<i>S, S</i> chiral ligands and <i>S, S</i> cobalt complexes (cm ⁻¹)								
	L1(<i>S, S</i>)	1(<i>S, S</i>)	L2(<i>S, S</i>)	2(<i>S, S</i>)	L3(<i>S, S</i>)	3(<i>S, S</i>)		
ν (C = N)	1 629	1 628	1 629	1 627	1 631	1 612		
δ (O - H)	1 276	-	1 296	-	1 224	-		

形成分子内氢键, 所以向低频方向移动. 在 1 270 cm⁻¹ 处有强峰, 是 O - H 的变型振动. 当与钴形成配合物后, δ (O - H) 的峰都消失了. 配体在 1 640 ~ 1 629 cm⁻¹ 范围内出现较强的 C = N 伸缩振动峰, 配合物和相应的配体相比, C = N 的伸缩振动峰发生了红移, 说明配体的 N 原子和钴配位.

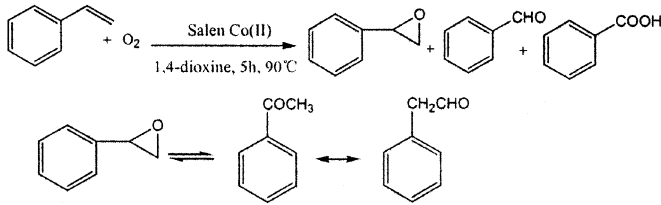
1.5 苯乙烯的环氧化

在 50 mL 三口瓶中, 将 0.1% 的 Salen Co (II) 催化剂 (基于苯乙烯的量) 溶于 8 mL 溶剂中, 加入 10 mmol 苯乙烯, 通入氧气. 在一定温度下反应一定时间, Trace-DSQ 质谱联用仪进行定性分析, 用 SP - 6800A 型气相色谱仪定量分析. SE30 毛细管色谱

柱 (30 M × 0.25 mm × 0.25 μm), FID 检测器. 色谱条件: 气化室、检测器温度均为 250 ℃, N₂ 流速 20 mL/min, 程序升温: 初温 70 ℃, 保留 5 min, 终温 150 ℃, 保留 5 min, 升温速度 10 ℃/min. (溴苯作内标).

2 结果与讨论

经色质联用仪对 Salen Co(II) 配合物催化氧化



图式 2 苯乙烯的催化氧化反应

Scheme 2 Catalytic oxidation of styrene

表 3 Salen Co (II) 配合物催化氧气环氧化苯乙烯的反应

Table 3 Epoxidation of styrene with O₂ in the presence of Salen Cobalt (II) complexes as catalyst^a

Entry	Catalyst	Conversion of styrene (%) ^b	Selectivity of products (%) ^b			
			Epoxystyrene	Benzaldehyde	Benzoic acid	Other ^c
1	1	89.3	49.6	34.1	10.8	5.5
2	2	97.1	58.9	23.7	12.4	5.0
3	3	38.3	51.2	42.7	4.8	1.3
4	4	52.8	53.5	40.1	4.2	2.2
5	1(S, S)	96.5	52.3	30.4	12.1	5.2
6	2(S, S)	99.0	58.1	22.8	14.7	4.4
7	3(S, S)	47.7	54.4	39.6	3.3	2.7

^a Reaction conditions: catalyst, 0.1 %; styrene, 10 mmol; 1, 4-dioxane, 8 mL; flow rate of O₂, 5.0 mL/ min; 5 h, reaction temperature: 90 ℃. ^b Estimated by GC using bromobenzene as an internal standard

^c Main product is phenylacetaldehyde

活性最高, 苯乙烯的转化率分别为 97.1% 和 99%, 环氧化产物的选择性 58.9% 和 58.1% (表 1 中 Entries 2 和 6); 当取代基为位阻效应很大的叔丁基时, 催化剂的催化性能降低, 转化率为 38.3% (表 1 中 Entry 3), 若此时 3, 5 位都被叔丁基取代, 则由于叔丁基具有给电子效应, 会更加降低催化剂的活性, 转化率分别为 47.7% 和 52.8% (表 1 中 Entries 7 和 4).

苯乙烯的产物进行分析, 发现其主要产物为环氧苯乙烯, 苯甲醛, 苯甲酸. 还有少量苯乙醛和苯乙酮, 它们是环氧苯乙烯的重排产物^[26]. 反应式如图示 2 所示.

2.1. 不同催化剂对反应的影响

考察了催化剂 1~4 及 1(S, S)~3(S, S) 对苯乙烯环氧化反应的影响. 由表 3 可见, 当水杨醛的苯环上引入吸电子取代基 Br 后, 催化剂的催化

除了电子效应, 配合物的空间效应也对苯乙烯的转化率及环氧产物的选择性有影响. (1S, 2S)-二苯基乙二胺的衍生物 1(S, S)~3(S, S), 比相应的配合物 1~3 的催化性有所提高. 催化剂 2 与 2(S, S) 活性相差不大(Entries 2, 6), 而 1 和 1(S, S), 3 和 3(S, S) 催化苯乙烯氧化反应, 苯乙烯转化率分别提高了 7.2% 和 9.4% (Entries 1, 5, 3, 7). 这是由于乙二胺上连有苯基, 形成了共轭体

系,使催化剂与氧形成钴的超氧配合物自由基 (CoLOO·) 更稳定,更易与苯乙烯形成中间体 (I)。

2.2 温度的影响

由表 4 可知,保持催化剂浓度为 0.1%, 氧气流速为 5 mL/min,考察了 60~100 °C 范围内,温度

对 Salen Co(II)配合物催化苯乙烯氧化反应中苯乙烯转化率和环氧苯乙烷选择性的影响. 随着温度的升高,催化剂活化氧分子的能力增强,苯乙烯的转化率增大. 温度由 70 °C 升至 90 °C 时,转化率增长最快,由 28.5% 增至 89.1%; 而由 90 °C 升至 100 °C 时,转化率提高 9.1%, 生成环氧苯乙烷和苯甲

表 4 反应温度对配合物 2 催化环氧化苯乙烯的影响

Table 4 Effect of temperature on the epoxidation of styrene in the presence of complex 2 as catalyst^c

Reaction temperature (°C)	Conversion of styrene (%) ^b	Selectivity of products (%) ^b			
		Epoxystyrene	Benzaldehyde	Benzoic acid	Others ^c
60	11.8	5.7	92.9	1.4	—
70	28.5	11.3	83.1	3.2	2.4
80	58.1	27.8	64.6	4.6	3.0
90	89.1	56.5	31.4	7.6	4.5
100	100	46.1	18.3	24.0	11.6

^{da} Reaction conditions: catalyst 2, 0.1%; styrene, 10 mmol; 1, 4-dioxane, 8 mL; flow rate of O₂, 5.0 mL/min; reaction time, 3 h, reaction temperature, 90 °C. ^b Estimated by GC using bromobenzene as an internal standard ^c Main product is phenylacetaldehyde. ^d phenylacetaldehyde + polymer of styrene

醛的总选择性有所下降. 当温度较低时,反应很难引发,活化氧分子生成金属超氧配合物的浓度较低,苯乙烯转化率低,苯甲醛的选择性高;当温度较高时,金属超氧配合物的生成速度加快,转化率高,环氧苯乙烷的选择性增大. 当温度增高到 100 °C 时,反应转化率达到 100%, 但苯乙烯发生深度氧化、聚合、环氧苯乙烷氧化开环,副反应明显增多,选择性有较大的降低. 由表 4 知,从转化率和生成环氧苯乙烷的选择性看,较理想的反应温度应在 90 °C。

2.3. 反应时间的影响

从图 1 可知,反应初期苯甲醛是唯一产物,反

应经过一段时间的引发,生成环氧苯乙烷. 随着反应时间的增长,苯乙烯的转化率、环氧苯乙烷的选择性均迅速提高,反应 3 h 以后,转化率增加减慢. 反应时间达到 5 h,转化率达到 97.1%, 环氧苯乙烷的选择性为 58.9%. 继续延长反应时间,转化率可达到 100%, 但环氧化产物选择性迅速下降。

2.4 溶剂的影响

以 1, 4-二氧六环、N, N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、叔丁醇、吡啶和异丙醇为溶剂,以 2 为催化剂,考察了溶剂对反应的影响,结果列入表 5. 实验结果表明,溶剂对反应有很大影响,1, 4-二氧六环是最有效的溶剂,无论是苯乙烯的转化率还是环氧产物的选择性都是最高的. 尽管 N-甲基吡咯烷酮和环己酮作溶剂,苯乙烯的转化率也较高(Entries 4, 5), 但环氧化产物选择性不高. 当用配位能力较强的吡啶为溶剂时,反应不能发生;叔丁醇和异丁醇曾作为活化氧的助还原剂^[27], 但用作该反应的溶剂,催化剂催化活性很低,叔丁醇作溶剂时,反应甚至不能发生。

2.5 反应机理分析

分子氧含有两个氧原子,且在常温下很稳定,而环氧化只需一个氧原子,因此直接用氧气使烯烃发生环氧化是较为困难的,需要合适的方法活化氧分子,环氧化反应才能发生. Co(II) 配合物可以与分子氧结合形成 Co(III) - (O₂)^[28], 从而活化氧分子,反应机理见(Scheme 3). 首先, Salen Co (II)

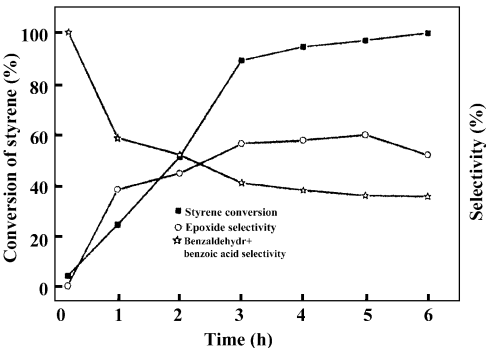


图 1 反应时间对苯乙烯氧化反应的影响

Fig.1 Effect of reaction time on the oxidation of styrene

Reaction conditions: complex 2, 0.1%; styrene 10 mmol; 1,4-dioxane, 8 mL; flow rate of O₂, 5.0 mL/min; reaction temperature 90 °C

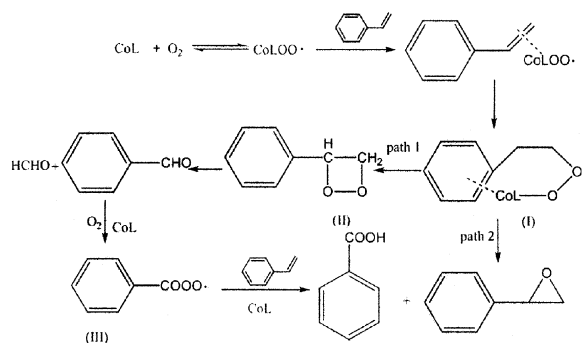
表 5 溶剂对苯乙烯环氧化反应的影响

Table 5 Epoxidation of styrene by oxygen in different solvents with complex 2^a

Entry	Solvent	Conversion (%) ^b	Epoxidation selectivity (%) ^b
1	1, 4-dioxane	97.1	59.8
2	DMF	0	—
3	DMSO	trace	—
4	N-methylpyrrolidone	71	38
5	Cyclohexone	63	33
6	Tert-butanol	0	—
7	Pyridine	0	—
8	Isopropanol	4.2	84

^a Reaction conditions: catalyst 2, 0.1%; styrene, 10 mmol; 1, 4-dioxane, 8 mL; flow rate of O₂, 5.0 mL/min; reaction time 5 h, reaction temperature, 90 °C

^b Estimated by GC using bromobenzene as an internal standard



图式 3 催化氧化苯乙烯可能的反应机理

Scheme 3 The possible reaction mechanism of catalytic epoxidation of styrene

配合物活化分子氧形成钴的超氧配合物自由基 (CoLOO·), 与苯乙烯反应生成中间体 (I)。(I) 通过分子内作用形成中间体 (II), 随后分解成苯甲醛和甲醛, 该反应路径与文献^[27]报道一致; 另一途径 (I) 发生 O—O 键断裂, 形成环氧苯乙烷。同时, 苯甲醛的生成, 对环氧苯乙烷起催化作用, 我们知道 Co³⁺ 离子能催化氧化苯甲醛形成过氧酰基自由基 (III), (III) 可以环氧化烯烃得到环氧产物和苯甲酸^[29]。

该反应机理推测为自由基反应机理, 我们在反应体系中加入少量的自由基捕获剂间苯二酚 (0.05 mmol) 时, 苯乙烯的转化率几乎为零。上述反应机理也可解释溶剂效应, 当溶剂是吡啶或其它配位溶剂时, 阻碍了钴的超氧配合物 (CoLOO·) 与苯乙烯形成中间体 (I); 对于叔丁醇和异丁醇, 钴的超氧配合物 (CoLOO·) 能与醇羟基反应而不是与苯乙烯形成中间体 (I)。1, 4-二氧六环通常情况下是一种稳定的溶剂, 但在 O₂/1, 4-dioxane/ Salen Co (II) 反应体系中, GC-MS 检测到有少量的乙二醇二甲酯和乙二醇单甲酯生成, 因此, 我们推测, 1, 4-二氧六环本身也起着还原剂的作用。本工作只是初步探讨了 Salen Co (II) 配合物催化苯乙烯氧化反应的机理, 详细的催化机理还需要更多的研究工作进行验证。

3 结 论

通过实验找到了金属 Salen Co (II) 配合物催化氧气环氧化苯乙烯的最佳反应条件, 即以配合物 2 为催化剂, 反应温度 90 °C, 反应时间 5 h, 1, 4-二氧六环作溶剂, 催化剂 0.1% (基于苯乙烯的量)。在此条件下, 苯乙烯的转化率达到 97.1%, 环氧苯乙烷的选择性达到 58.9%, 苯甲醛与苯甲酸的选择性为 36.1%。

催化剂的活性与苯环上取代基的电子效应有关, 吸电子基团增强了催化剂的活性, 供电子基团减弱了催化剂的活性, 手性和非手性两类钴配合物活性顺序按 Br, H, *t*-Bu 递减。S, S-二苯基乙二胺所形成的手性配合物催化活性高于相应的非手性催化剂。催化剂的活性顺序为: 2 ~ 2 (S, S) > 1 (S, S) > 1 > 4 > 3 (S, S) > 3。

该反应推测为自由基反应机理, Salen Co (II) 配合物能活化分子氧, 产生活性氧自由基, 经过两个不同的反应路径形成苯甲醛和环氧化合物。低温有利于苯甲醛的生成; 温度高, 环氧苯乙烷选择性高。

参考文献:

- [1] Mukaiyama T, Yamada T, Imagawa K, Nagata T. *Chem. Lett.* [J], 1992, (11): 2 231 ~ 2 234
- [2] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **218**: 141 ~ 146 [3] Shu L, Shi Y. *Tetrahedron Lett.* [J], 1999, **40**: 8 721 ~ 8 724

- [4] Zolezzi S, Spodine E, Decinti A. *Polyhedron*. [J], 2003, **22**: 1 653 ~ 1 658
- [5] Pietikainen P. *Asymmetric Tetrahedron Lett.* [J], 1995, **36**: 319 ~ 322
- [6] Uphade B S, Akita T, Nakamura T, Haruta M. *J. Catal.* [J], 2002, **209**: 331 ~ 340
- [7] Patil N S, Uphade B S, Jana P, et al. *J. Catal.* [J], 2004, **223**: 236 ~ 239
- [8] Gao H, Angelici R. *J. Syn Commun.* [J], 2000, **30** (7): 1 239 ~ 1 247
- [9] Kapoor M P, Sinha A K, Seelan S, et al. *Chem. Commun.* [J], 2002, (23): 2 902 ~ 2 903
- [10] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem. Int Ed.* [J], 2004, **43**(12): 1 546 ~ 1 548
- [11] Hashemi M M, Khoshabro D K. *J. Chem. Res.* [J], 2003, **S** (10): 662 ~ 663
- [12] Haber J, Klosowski M, Poltowicz J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **201**: 167 ~ 178
- [13] Maayan G, Neumann R. *Chem. Commun.* [J], 2005, (36): 4 595 ~ 4 597
- [14] Groves J T, Quinn R. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1985, **107**: 5 790 ~ 5 792
- [15] Goldstein A S, Beer R H, Drago R S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1994, **116**: 2 424 ~ 2 426
- [16] Nishiyama Y, Nakagawa Y, Mizuno N. *Chem. Int. Ed.* [J], 2001, **40**: 3 639 ~ 3 641
- [17] Tang Q H, Zhang Q H, Wu H Li, Wang Ye. *J. Catal.* [J], 2005, **230**: 384 ~ 397
- [18] Larrow J F, Jacobsen E N. *J. Org. Chem.* [J], 1994, **59**: 1 939 ~ 1 942
- [19] Zhao Quanqin(赵全芹), Liu Cuiying(柳翠英), Wang Defeng(王德凤), Yu Aihua(于爱华). *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用). [J], 1998, **10**(2): 179 ~ 181
- [20] Fukuda T, Katsuki T. *Tetrahedron*. [J], 1997, **53** (21): 7 201 ~ 7 208
- [21] Dian C, Martell A E. *Inorg Chem.* [J], 1987, (26): 1 026 ~ 1 030
- [22] Faniran J A, Patel K S, Bailar Jr J C. *J. Inorg. Nuc. Chem.* [J], 1974, **36**: 1 547 ~ 1 551
- [23] Fredman H H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1961, **83**: 2 900 ~ 2 905
- [24] Condorelli C, Fragala I, Giuffrida S, et al. *Allg. Chem.* [J], 1975, **412**: 251 ~ 257
- [25] Ho C W, Cheng W C, Cheng M C, et al. *Chem.* [J], 1975, **412**: 251 ~ 257
- [26] Collman J P, Kodadek T, Brauman J I. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1986, **108**: 2 588 ~ 2 590
- [27] Lin Y H, Williams I D, Li P. *Appl. Catal. A*. [J], 1997, **150**: 221 ~ 229
- [28] Jones R D, Summerville D A, Basolo F. *Chem. Rev.* [J], 1979, **79**: 139 ~ 171
- [29] Raja R, Sankar G, Thomas J M. *Chem. Commun.* [J], 1999, 829 ~ 830

Catalytic Epoxidation of Styrene by Salen Cobalt (II) complexes

ZHANG Ping, YANG Mei, LU Xiao-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The oxidation of styrene with molecular oxygen, in 1, 4-dioxane as a solvent, using a series of Salen Cobalt (II) complexes as catalysts has been studied. The effects of different Salen Cobalt (II) complexes 1 ~ 4 and 1 (*S, S*) ~ 3(*S, S*) were investigated on the oxidation of styrene. Catalytic activities were found to be dependent upon both the electron effect of the substituents on the Co (II) Salen complexes and the presence of phenyl substituents on the ethylene moiety. The highest catalytic activity was reached with the Br-substituted complex (2), which was used for further studies on the effects of temperature, time and solvent for epoxidation. The effect of solvent was noted to be critical and the higher reaction temperature (90 °C) was needed. Conversion of styrene reached 97.1%, with a 58.9% selectivity of epoxide and 36.1% selectivity of benzaldehyde and benzoic acid when reaction was run at 90 °C for 5 h. Possible reaction mechanism steps were outlined.

Key words: Salen Co(II) complexes; Catalytic epoxidation; Styrene; Oxygen