

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ(II) С 3,8-ДИКАРБОКСИ- 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ В РЕАКЦИЯХ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ

И. С. Зеньков^a, А. А. Якушев^a, А. С. Абель^a, А. Д. Аверин^{a, b, *},
А. Г. Бессмертных-Лемён^{c, **}, И. П. Белецкая^{a, b}

^a ФГБОУ «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3
*e-mail: alexaveron@yandex.ru

^b ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,
Россия, 119071 Москва, Ленинский просп., 31/4

^c ENS de Lyon, UMR 5182, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie,
France, 69342 Lyon, Allée d'Italie, 46
**e-mail: alla.lemeune@ens-lyon.fr

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.
После доработки 06.09.2020 г.
Принята к публикации 07.09.2020 г.

Синтезирован и спектрально охарактеризован смешанный комплекс рутения(II) с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролин-3,8-дикарбоновой кислотой состава $[\text{Ru}(\text{phen-C})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bpy = 2,2'-бипиридин, phen-C = 1,10-фенантролин-3,8-дикарбоновая кислота). Изучены фотокаталитические свойства этого комплекса в реакциях аэробного окисления. Показано, что комплекс может быть использован для получения фенолов из арилборных кислот, иминов из первичных аминов, а также сульфоксидов из сульфидов в водных средах. На примере окисления сульфидов показана возможность регенерации катализатора.

Ключевые слова: комплекс рутения, 1,10-фенантролин, аэробное окисление, фотокатализ, экологически чистые процессы

DOI: 10.31857/S0514749221090020

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия количество работ по фотокатализу растет экспоненциально и в основном благодаря успехам, достигнутым в изучении фоторедокс катализируемых реакций, протекающих при использовании света видимого диапазона [1–4]. Эти реакции проходят в мягких условиях, часто при комнатной температуре, что позволяет использовать их в синтезе сложных органических соединений, содержащих самые разнообразные функциональные группы [5–7]. Несмотря на то, что за эти годы было разработано

много реакций, катализируемых дешевыми органическими фотоактивными соединениями [2–4], более дорогостоящие комплексы рутения(II) и иридия(III) с полипиридиновыми лигандами и аналогичные циклометаллированные комплексы иридия(III) остаются наиболее широко применяемыми фотокатализаторами, особенно при поиске новых органических реакций [8]. Это является следствием их высокой фотохимической стабильности и благоприятствующих фотофизических и окислительно-восстановительных свойств [9, 10]. Было показано, что фотофизические свойства и каталитическая эффективность комплексов

Ru(II) с полипиридиновыми лигандами зависит от природы заместителей в гетероциклах [11–13]. Функционализация лиганда также требуется для прививки фотокатализатора на органические и неорганические подложки при получении регенируемых каталитических систем. Однако, синтетическая модификация бипиридинового скелета часто сложна. Расширить ряд доступных катализаторов можно путем замены одного из бипиридиновых лигандов в координационной сфере металла на фенантролиновый гетероцикл [14–17], который может быть легко функционализирован различными способами [18]. Эта стратегия должна позволить легко варьировать растворимость и фотофизические характеристики комплексов, проводить их прививку на твердофазные подложки и получать биметаллические каталитические системы для проведения реакций с участием двух различных каталитических центров. Однако, несмотря на то, что фотофизические свойства комплексов рутения с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином часто сопоставимы, последние редко используются в фотокатализе, причем описаны только реакции протекающие с участием гомолептических комплексов состава $[Ru(\text{phen})_3]X_2$ ($X = \text{Cl}, \text{PF}_6$) [19–28].

В настоящей работе мы получили смешанный комплекс рутения(II) с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролин-3,8-дикарбоновой кислотой состава $[Ru(\text{phen-C})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$, содержащий фенантролиновый лиганд, модифицированный гидрофильными карбоксильными группами, и показали возможность его применения для проведения реакций аэробного окисления в водных средах. На

примере окисления сульфидов в сульфоксиды продемонстрирована возможность его многократного использования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1,10-Фенантролин-3,8-дикарбоновая кислота (**1**) была получена по методике, описанной нами ранее [29], и введена в реакцию с комплексом *цис*- $Ru(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (схема 1). Кипячение этих соединений в водно-этанольной смеси (1:15) в течение 16 ч привело к образованию красного раствора целевого комплекса **2**. В отличие от исходных соединений, образующийся комплекс хорошо растворим в воде. Это позволяет легко выделить его из реакционной смеси в чистом виде путем добавления воды и упаривания фильтрата, полученного после отделения образовавшегося осадка исходных соединений на стеклянном фильтре.

После высушивания в вакууме при 80°C комплекс **2** был получен с выходом 88% в виде темно-красного кристаллического порошка. Наличие в координационной сфере металла двух бипиридиновых и одного фенантролинового лиганда было подтверждено ЯМР ^1H спектроскопией. В ИК спектре комплекса присутствовали характерные полосы колебаний карбоксильных групп ($\nu_{\text{OH}} = 2450\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1709 \text{ см}^{-1}$), а в масс-спектре высокого разрешения (ESI) наблюдался пик иона $[M - \text{Cl}]^+$, что говорило о том, что получен комплекс состава $[Ru(\text{phen-C})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$, в котором карбоксилатные группы фенантролинового лиганда протонированы, а противоионами являются анионы хлора. По данным элементного анализа был выделен пентагидрат комплекса **2**.

Схема 1

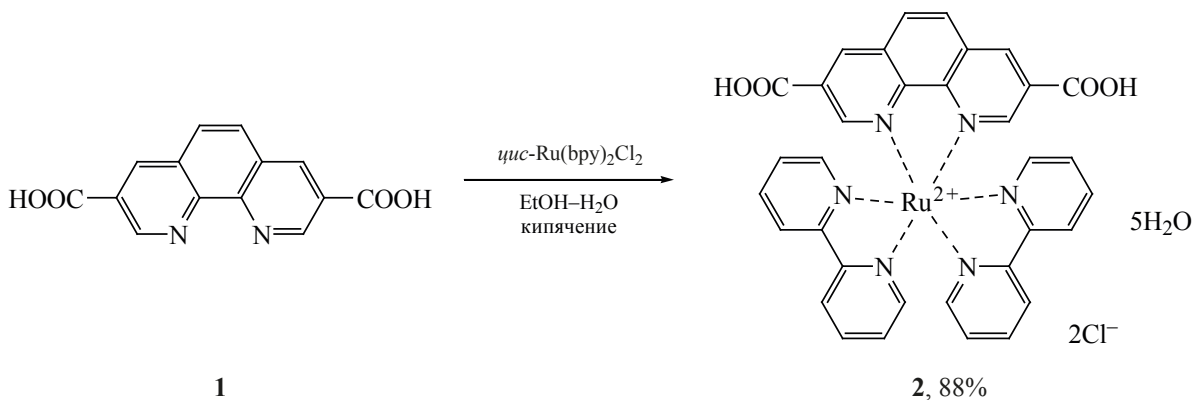
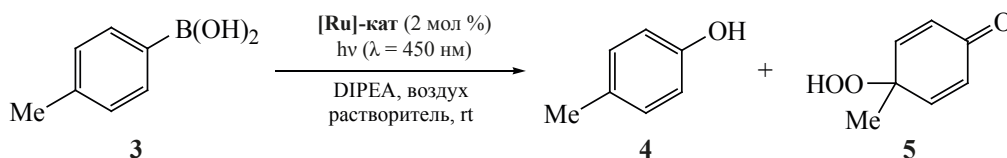


Схема 2



Фотокаталитические свойства этого комплекса были изучены в реакциях аэробного окисления.

Возможность получения фенолов из арилборных кислот была исследована на примере окисления *n*-толилборной кислоты (**3**) в *n*-крезол (**4**) (схема 2, табл. 1). Окисление борных кислот является одним из самых мягких способов введения гидроксильной группы в ароматическое кольцо [30], однако реакция может сопровождаться образованием побочных продуктов. Для протекания реакции требуется донор электронов, которым обычно служит DIPEA, и в ходе реакции образуется супероксид радикал анион, который и окисляет борную кислоту.

Реакцию окисления борной кислоты **3** проводили в стеклянной пробирке, снабженной отводом для доступа воздуха, при перемешивании. Сосуд облучали синим светом при охлаждении током воздуха. Реакционную смесь анализировали методом ЯМР ^1H . Было обнаружено, что при проведении реакции в ацетонитриле в присутствии 2 мол % комплекса **2** и DIPEA полная конверсия достигается за 24 ч и реакция приводит к образованию смеси *n*-крезола и пероксида **4** в соотношении 8:1 (оп. 1). В контрольных опытах было показано, что для протекания реакции требуются и комплекс, и облучение реакционной смеси (оп. 2 и 3).

Селективность реакции значительно увеличилась при проведении реакции в аналогичных условиях, но с использованием классического катализатора $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, содержащего только 2,2'-бипиридин в качестве лигандов. В этом опыте продукты были получены в соотношении 49:1 (оп. 4). Попытки увеличить селективность реакции, катализируемой комплексом **2**, путем замены ацетонитрила на воду или метанол оказались малоуспешными (оп. 5 и 6). Реакция протекала только в метаноле, но и в этом растворителе конверсия была неполной (87%), а соотношение продуктов было заметно хуже (10:1), чем в контрольном эксперименте с $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (оп. 2).

Далее было исследовано фотокаталитическое аэробное окисление аминов. В ходе реакции генерируется супероксид радикал анион, который окисляет амин в имин [2–4]. Фотокаталитическое окисление вторичных аминов является удобной альтернативой классического получения высоко реакционноспособных иминов реакцией альдегидов с первичными аминами. Аэробное фотоокисление первичных аминов может быть использовано для получения иминов по реакции окислительного сдвигания (схема 3). В этой работе в качестве модельной реакции мы выбрали получение бензилиденимина **7** из бензиламина (**6**).

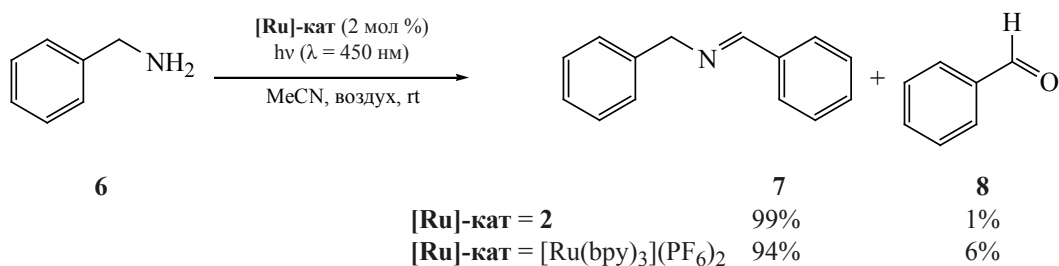
Таблица 1. Аэробное окисление *n*-толилборной кислоты (**3**) в *n*-крезол (**4**)

№ опыта	Катализатор	Время, ч	Растворитель	Конверсия, %	Выход, % ^a	
					4	5
1	2	24	CH ₃ CN	100	89	11
2 ^b	2	24	CH ₃ CN	0	0	0
3	–	24	CH ₃ CN	0	0	0
4	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	24	CH ₃ CN	100	98	2
5	2	24	H ₂ O	0	0	0
6	2	24	MeOH	87	73	7

^a Определен ЯМР ^1H спектроскопией

^b Без освещения

Схема 3



Целевой продукт удалось получить с количественным выходом, облучая раствор амина в ацетонитриле в открытой стеклянной пробирке с трубкой для доступа воздуха синим светом при охлаждении током воздуха в течение 24 ч. Бензальдегид (**8**) был обнаружен в следовых количествах. Следует также отметить, что реакции не протекала без комплекса **2** и без облучения реакционной смеси, но могла быть проведена с гомолептическим комплексом [Ru(bpy)₃](PF₆)₂. С этим фотокатализатором конверсия исходного амина была полной, но целевой продукт образовался с 94% выходом.

Далее была изучена каталитическая активность комплекса **2** в окислении сульфидов в сульфоксиды (схема 4). Для проведения реакции в гомогенных условиях часто используют циклометаллированные комплексы иридия(III) [31] или органические красители [32, 33]. Примеры гомогенных реакций, протекающих в присутствии комплексов рутения(II) с полипиридиновыми лигандами, немногочисленны [34–36]. Механизм этой реакции до конца не выяснен и, по всей видимости, зависит от

условий проведения эксперимента. Сообщалось, что окислителем сульфидов может являться синглетный кислород [37], или что на начальных этапах каталитического цикла может генерироваться радикал-катион сульфида, который затем вступает в реакцию с кислородом [38].

Нами было исследовано аэробное фотоокисление пяти органических сульфидов **9a–e** (табл. 2). В окислении тиоанизола (**9a**) с использованием комплекса **2** решающую роль играла природа растворителя (оп. 1–4).

При проведении реакции в смеси метанол-дихлорметан (оп. 1) при облучении синим светом в течение 24 ч на воздухе реакция протекала не селективно и приводила к образованию сульфоксида **5** (91%) и сульфона **6** (7%). При использовании протонных растворителей, таких как метанол и вода (оп. 2 и 3) наблюдалось количественное образование целевого сульфоксида **5** за 24 ч. Окисление удалось значительно ускорить, используя кислород и проводя реакцию в смеси ацетонитрил–вода (1:1). В этих условиях реакция завершалась за 4.5 ч уже при использовании

Схема 4

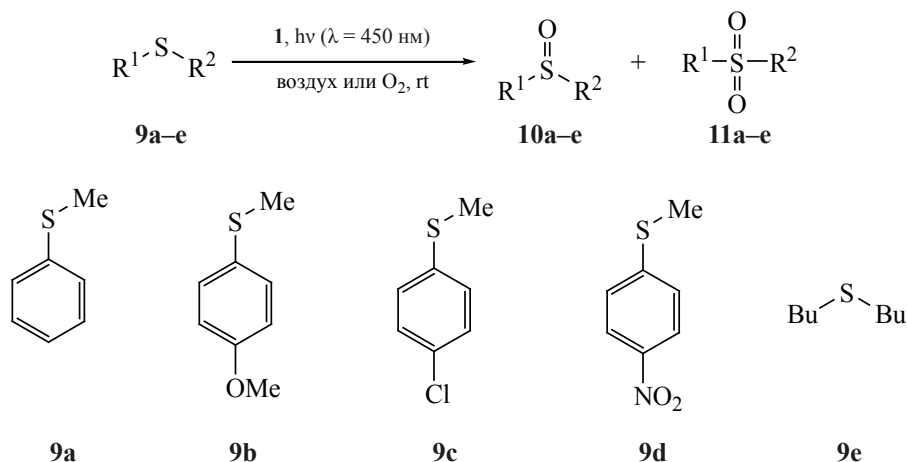


Таблица 2. Окисление органических сульфидов в сульфоксиды

№ опыта	Сульфид	2, мол %	Растворитель	Время, ч	Конверсия, %	Продукт (выход, %) ^a
1 ^b	9a	2	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	24	100	10a (91), 11a (9)
2 ^b	9a	2	MeOH	24	100	10a (100)
3 ^b	9a	2	H ₂ O	24	100	10a (100)
4 ^c	9a	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10a (100)
5 ^{c,d}	9a	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	0	10a (0)
6 ^c	—	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	0	10a (0)
7 ^c	9a , 2 цикл	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10a (100)
8 ^c	9a , 3 цикл	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10a (100)
9 ^c	9a	0.5 ^e	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10a (100)
10 ^c	9b	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10b (100)
11 ^c	9c	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10c (100)
12 ^c	9d	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	41	10d (41)
13 ^c	9e	0.5	CH ₃ CN-H ₂ O	4.5	100	10e (100)

^a Определен ЯМР ¹H спектроскопией^b Окисление воздухом^c Окисление кислородом, 1 атм^d Без освещения^e Комплекс **2** был заменен на [Ru(bpy)₃](PF₆)₂

0.5 мол % комплекса **2**. При этом окисления не наблюдалось при проведении реакции без освещения (оп. 5) и в отсутствие комплекса **2** (оп. 6). 4-Метокситиоанизол (**9b**) и 4-хлоротиоанизол (**9c**) давали соответствующие сульфоксиды с количественным выходом (оп. 10 и 11). Однако, введение в *para*-положение ароматического кольца такого сильного акцепторного заместителя, как нитро группа, приводило к снижению конверсии до 41% (оп. 12). Дибутилсульфид (**9e**) был окислен в соответствующий сульфоксид в этих условиях количественно (оп. 13). Следует отметить, что в реакциях, протекающих с количественным выходом (оп. 6–8, 10, 11 и 13) продукты могут быть получены в чистом виде без использования хроматографии, так как высокая растворимость комплекса **2** в воде позволяет выделить продукт путем его экстракции в хлористый метилен. Регенерация комплекса **2** также крайне проста и требует лишь упаривания водной фазы. Фотокаталитическая активность регенерированного комплекса была проверена в окислении 4-метокситиоанизола (**9b**)

(оп. 7 и 8). Две последовательных реакции с регенерированным комплексом протекали с количественным выходом и без потери селективности. Гомолептический комплекс рутения с бипиридином [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ в аналогичных условиях дал сульфоксид **10a** тоже с количественным выходом (оп. 9). Однако этот комплекс экстрагировался в хлористый метилен вместе с продуктом реакции, что затрудняло очистку продукта и не позволяло повторно использовать катализатор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для облучения использовалась светодиодная лента LP IP65 5050/60, максимум излучения при 450 нм (синий свет). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (рабочие частоты 400 и 100.6 МГц соответственно). Спектры регистрировали в CDCl₃, MeOD и DMSO-*d*₆, в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей. 1,10-Фенантролин-3,8-дикарбоновая кислота получена по методике

[29] из 3,8-дибром-1,10-фенантролина. Масс-спектр высокого разрешения регистрировали на приборе Thermo LTQ Orbitrap XL с использованием электрораспыления (ESI) в качестве источника ионизации. Элементный анализ осуществляли на приборе EA1112 CHNS Thermo Electron Flash. Коммерчески доступные диизопропилэтиламин (DIPEA), *n*-толилборную кислоту (**3**), бензиламин (**6**), тиоанизол (**9a**), 4-метокситиоанизол (**9b**), 4-хлортиоанизол (**9c**), 4-нитротиоанизол (**9d**), дибутилсульфид (**9e**), и *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ марки Aldrich использовали без дополнительной очистки. ДМФА очищали перегонкой в вакууме над гидридом кальция, дихлорметан и ацетонитрил перегоняли над гидридом кальция, метанол использовали свежеперегранным. Деионизованную воду получали с помощью аппарата Millipore Simplicity.

Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин-3,8-дикарбоновая кислота)рутений(II) дихлорид пентагидрат (2). В одностороннюю колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 340 мг (1.27 ммоль) 1,10-фенантролин-3,8-дикарбоновой кислоты, 484 мг (1 ммоль) *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂, 4 мл воды и 61 мл этилового спирта. Реакционную смесь кипятили 16 ч и затем охладили до комнатной температуры. После добавления 400 мл воды, осадок непрореагировавшей кислоты отделили на стеклянном фильтре. Фильтрат упарили на роторном испарителе и высушили в вакууме при 80°C. Выход 740 мг (88%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3311 ш.ср (ОН), 3064 сл, 3010 сл, 2720 ш.ср (НО–СО), 2388 ш.ср (НО–СО), 1969 сл, 1709 с (C=O), 1599 ср (C=N, C=C), 1463 ср, 1441 ср, 1387 с, 1322 ср, 1268 ср, 1240 ср, 1196 с, 1066 сл, 1021 сл, 921 сл, 887 сл, 808 сл, 764 с, 728 с, 664 с, 595 сл, 558 сл, 526 сл. Спектр ЯМР ¹H (MeOD), δ , м.д.: 7.32 д.д.д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 6.1, ³J_{HH} 5.8, ⁴J_{HH} 1.1 Гц], 7.59 д.д.д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 5.6, 5.7, ⁴J_{HH} 1.1 Гц], 7.70 д.т [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 5.7, ⁴J_{HH} 0.7 Гц], 7.99 д.т [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 5.6, ⁴J_{HH} 0.7 Гц], 8.07 т.д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 7.8, ⁴J_{HH} 1.4 Гц], 8.22 т.д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 7.9, ⁴J_{HH} 1.3 Гц], 8.48 с [2H, H⁵(phen)], 8.57 д [2H, H⁴(Phen)], ⁴J_{HH} 1.6 Гц], 8.72 д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 8.2 Гц], 8.78 д [2H, H(bpy)], ³J_{HH} 8.2 Гц], 9.27 д [2H, H²(Phen)], ⁴J_{HH} 1.6 Гц]. Вычислено, % Н 4.07; С 48.46; N 9.97. C₃₄H₃₄Cl₂N₆O₉Ru (M·5H₂O). Найдено, %: Н 3.62; С 48.41; N 9.64. Масс-спектр (ESI-HRMS), *m/z*:

717.0585 [M – Cl]⁺. C₃₄H₂₄ClN₆O₄Ru. [M – Cl]⁺ 717.0580.

Проведение фотокатализируемого окисления борной кислоты **3, бензиламина (**6**) и тиоанизола (**9a**) кислородом воздуха.** В стеклянную вialу, снабженную магнитной мешалкой помещали 0.1 ммоль реагента, 2–5 мол % катализатора и 4 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали на воздухе при облучении синим светом при охлаждении в токе воздуха в течение 16–24 ч. Смесь упаривали в вакууме и растворяли в CD₃OD и анализировали методом ЯМР ¹H с добавлением 1,4-диоксана в качестве внутреннего стандарта. Спектры соединений **4**, **5**, **7** и **10** совпадают с приведенными в литературе [31, 39, 40].

Проведение фотокатализируемого окисления сульфидов **9a–e кислородом.** В стеклянную вialу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0.5 ммоль органического сульфида **9a–e** и добавляли раствор 0.5 мол % катализатора **2** в 2 мл смеси ацетонитрил–вода (1:1). Реакционную смесь облучали синим светом в течение 4.5 ч при барботировании кислородом. После окончания реакции, в реакционную смесь добавляли 7 мл воды, продукты реакции экстрагировали хлористым метиленом (3×5 мл). Объединенные органические фазы сушили над сульфатом натрия и упаривали при уменьшенном давлении при комнатной температуре. Выход и чистоту продуктов определяли методом ЯМР ¹H с добавлением толуола в качестве внутреннего стандарта. Во всех экспериментах комплекс **2** был успешно регенерирован упариванием водной фазы после экстракции. Возможность повторного использования фотокатализатора **2** была показана проведением трех последовательных реакции окисления сульфида **9b** в описанных выше условиях с использованием одной навески катализатора.

ВЫВОДЫ

Показано, что комплекс **2** является эффективным и регенерируемым фотокатализатором окисления сульфидов в сульфоксиды в экологически чистом процессе, протекающем в водной среде и не требующем хроматографической очистки продуктов. Он может быть также использован как фоторедокс катализатор в аэробном окислении арил-

борных кислот и первичных аминов. Эти первые примеры использования гетеролептических комплексов состава $[\text{Ru}(\text{phen-C})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$ в катализе позволяют надеяться на их дальнейшее широкое применение в качестве регенерируемых гомогенных и гетерогенных фотокатализаторов в органическом синтезе.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-04030). Изучение регенерации катализатора выполнено при поддержке РНФ (грант № 19-13-00223).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зеньков Илья Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7156-8811>

Якушев Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7807-9546>

Абель Антон Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2951-4529>

Аверин Алексей Дмитриевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6757-8868>

Бессмертных-Лемён Алла Георгиевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6707-6868>

Белецкая Ирина Петровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9705-1434>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hoffmann N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103. doi 10.1021/cr0680336
- Narayanam J.M.R., Stephenson C.R.J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113. doi 10.1039/B913880N
- Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363. doi 10.1021/cr300503r
- Schultz D.M., Yoon T.P. *Science*. **2014**, *343*, 1239176. doi 10.1126/science.1239176
- Ghogare A.A., Greer A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9994–10034. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00726
- Yayla H.G., Peng F., Mangion I.K., McLaughlin M., Campeau L.-C., Davies I.W., DiRocco D.A., Knowles R.R. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2066–2073. doi 10.1039/C5SC03350K
- Beatty J.W., Douglas J.J., Miller R., McAtee R.C., Cole K.P., Stephenson C.R.J. *Chem.* **2016**, *1*, 456–472. doi 10.1016/j.chempr.2016.08.002
- Teply F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859–917. doi 10.1135/cccc2011078
- Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277. doi 10.1016/0010-8545(88)80032-8
- Sugihara H., Hiratani, K. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 285–299. doi 10.1016/0010-8545(95)01178-1
- Park J.W., Kim M.H., Ko S.H., Paik Y.H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5424–5429. doi 10.1021/j100122a039
- Kovács M., Ronayne K.L., Browne W.R., Henry W., Vos J.G., McGarvey J.J., Horváth A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 444–453. doi 10.1039/B611825A
- Phungsripheng S., Akita M., Inagaki A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12996–13006. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b01764
- Inagaki A., Nakagawa H., Akita M., Inoue K., Sakai M., Fujii M. *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 6709–6723. doi 10.1039/B809020C
- Perrier S., Mugeniwabagara E., Kirsch-De Mesmaeker A., Hore P.J., Luhmer M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12458–12465. doi 10.1021/ja9024287
- Pfeffer M.G., Zedler L., Kupfer S., Paul M., Schwalbe M., Peuntinger K., Guldi D.M., Guthmuller J., Popp J., Gräfe S., Dietzek B., Rau S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11676–11686. doi 10.1039/C4DT01034E
- Shalan H., Colbert A., Nguyen T.T., Kato M., Cheruzel L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6558–6564. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00685
- Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Bessmertnykh-Lemeune A. *Targets in Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties*. Eds. O.A. Attanasi, B. Gabriele, P. Merino, D. Spinelli. Rome: Società Chimica Italiana. **2020**, *24*, 419–444. doi 10.17374/targets.2021.24.419
- Iqbal N., Jung J., Park S., Cho E.J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 539–542. doi 10.1002/anie.201308735
- Chatterjee T., Cho J.Y., Cho E.J. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6995–7000. doi 10.1021/acs.joc.6b00989
- Zhu X., Han M.-Y., Li P., Wang L. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1640–1646. doi 10.1039/C7QO00242D
- Park G.-R., Moon J., Cho E.J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12786–12789. doi 10.1039/C7CC08067K
- Chen J., Guo H.-M., Zhao Q.-Q., Chen J.-R., Xiao W.-J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6780–6783. doi 10.1039/C7CC09871E
- Key R.J., Vannucci A.K. *Organometallics*. **2018**, *37*, 1468–1472. doi 10.1021/acs.organomet.8b00121

25. Ji J., Chen L.-Y., Qiu Z.-B., Ren X., Li Y. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1436–1440. doi 10.1002/ajoc.201900378
26. Li X., Wang M., Wang Z., Wang L. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1426–1435. doi 10.1002/ajoc.201900386
27. Guo J., Fan Y.-Z., Lu Y.-L., Zheng S.-P., Su C.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8661–8669. doi 10.1002/anie.201916722
28. Wang B., Zou L., Wang L., Sun M., Li P. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1229–1232. doi 10.1016/j.cclet.2020.08.013
29. Abel A.S., Mitrofanov A.Yu., Yakushev A.A., Zenkov I.S., Morozkov G.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Michalak J., Brandès S., Bessmertnykh-Lemeune A. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 2128–2142. doi 10.1002/ajoc.201900569
30. Hao L., Ding G., Deming D.A., Zhang Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7307–7321. doi 10.1002/ejoc.201901303
31. Li L.-P., Ye B.-H. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7775–7784. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00220
32. Foote C.S., Peters, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3795–3796. doi 10.1021/ja00744a055
33. Liang J.J., Gu C.L., Kacher M.L., Foote C.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4717–4721. doi 10.1021/ja00352a033
34. Hikita T., Tamaru K., Yamagishi A., Iwamoto T. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2221–2223. doi 10.1021/ic00310a043
35. Zheng M., Sun Z., Xie Z., Jing X. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2807–2812. doi 10.1002/asia.201300668
36. He H., Li W., Xie Z., Jing X., Huang Y. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2014**, *30*, 310–314. doi 10.1007/s40242-014-3367-9
37. Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454. doi 10.1021/ja203564w
38. Ganesan M., Sivasubramanian V.K., Rajendran T., Swarnalatha K., Rajagopal S., Ramaraj R. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 4863–4871. doi 10.1016/j.tet.2005.02.051
39. Zhang R., Qin Y., Zhang L., Luo S. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2542–2555. doi 10.1021/acs.joc.8b02948
40. Sideri I.K., Voutyritsa E., Kokotos C.G. *Synlett.* **2018**, *29*, 1324–1328. doi 10.1055/s-0036-1591837

Photocatalytic Properties of Ruthenium(II) Complex with 1,10-Phenanthroline-3,8-dicarboxylic Acid in Aerobic Oxidation Reactions

I. S. Zenkov^a, A. A. Yakushev^a, A. S. Abel^a, A. D. Averin^{a, b, *},
A. Bessmertnykh-Lemeune^{c, **}, and I. P. Beletskaya^{a, b}

^a *M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia
e-mail: alexaveron@yandex.ru

^b *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Leninskii prosp., 31/4, Moscow, 119991 Russia*

^c *ENS de Lyon, UMR 5182, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Chimie,
Allée d'Italie, 46, Lyon, 69342 France
**e-mail: alla.lemeune@ens-lyon.fr*

Received September 1, 2020; revised September 6, 2020; accepted September 7, 2020

Ruthenium complex [Ru(phen-C)(bpy)₂]Cl₂·5H₂O (bpy = 2,2'-bipyridine, phen-C = 1,10-phenanthroline-3,8-dicarboxylic acid) was synthesized and spectrally characterized. Photocatalytic properties of this complex were studied in aerobic oxidation reactions. It was demonstrated that the complex can be applied in aqueous media for the synthesis of phenols from arylboronic acids, imines from amines and sulfoxides from organic sulfides. The catalyst recycling was investigated using the oxidation of organic sulfides as an example.

Keywords: ruthenium complex, 1,10-phenanthroline, aerobic oxidation, photocatalysis, sustainable processes