

# МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

© 2019 г. Р. И. Хуснутдинов\*, А. Р. Байгузина

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,  
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141  
\*e-mail: inklab4@gmail.com

Поступила в редакцию 07 февраля 2018 г.  
После доработки 27 марта 2019 г.  
Принята к публикации 12 апреля 2019 г.

В обзоре систематизированы и обобщены современные подходы к синтезу простых эфиров с использованием металлокомплексных катализаторов.

**Ключевые слова:** металлокомплексный катализ, соединения переходных металлов, простые эфиры, спирты, фенолы, внутри- и межмолекулярная дегидратация, реакция Бухвальда–Хартвига, эфирная конденсация Ульмана, реакция Чана–Лама.

**DOI:** 10.1134/S0514749219070012

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Соли и комплексы переходных металлов в синтезе простых эфиров
2. Синтез простых эфиров при кросс-сочетании (реакция Бухвальда–Хартвига)
3. Синтез простых эфиров по Ульману
4. Синтез простых эфиров по реакции Чана–Лама
5. «Необычные» методы синтеза простых эфиров

## ВВЕДЕНИЕ

Простые эфиры – важнейший класс органических соединений. Эфиры широко применяются в самых разных областях человеческой деятельности. Они незаменимы в качестве растворителей жиров, смол, лаков, красителей. Простые эфиры – востребованные растворители в химии, так как им характерна высокая инертность по отношению ко многим реагентам, особенно основной природы. Они не расщепляются металлоорганическими соединениями, гидридами и амидами щелочных металлов, а также комплексными гидридами бора и алюминия [1]. Метилтретбутиловый и диизопропиловый эфиры нашли применение в качестве антидетонационной добавки к бензинам [2].

Благодаря легкости снятия различными методами (гидролиз, гидрогенолиз и окислительное расщепление) бензильная и *n*-метоксибензильная

группы являются одними из наиболее широко используемых защитных групп для спиртов, углеводов и фенолов [3–5].

Наиболее известными методами получения простых эфиров являются: межмолекулярная дегидратация спиртов, взаимодействие спиртов с алкенами под действием кислот Бренстеда и Льюиса.

В последние годы в качестве катализаторов синтеза простых эфиров все чаще используются соли и комплексы переходных металлов: железа, меди, золота, рения, палладия, рутения, родия и лантанидов.

Привлечение металлокомплексных катализаторов (МК) открыло новые возможности в синтезе простых эфиров. В частности, они позволяют вовлечь в реакцию функционально-замещенные спирты. Также без осложнений в их присутствии

проходят реакции с участием спиртов, имеющих в молекуле двойные и тройные связи. Еще одним преимуществом МК является возможность синтеза кросс-эфиров, которые ранее получали по реакции Вильямсона из алкилгалргенидов и алколюлятов щелочных металлов.

В настоящее время в литературе накоплен обширный материал об использовании МК в синтезе простых эфиров, анализу и обобщению которого посвящен и настоящий обзор.

### 1. СОЛИ И КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Одними из активных катализаторов синтеза простых эфиров являются комплексы рения:  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  и  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . В частности, указанные комплексы катализируют межмолекулярную дегидратацию бензиловых спиртов **1** с алифатическими **2** с образованием бензилалкиловых эфиров **3** (схема 1). Реакция в присутствии  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  лучше всего проходит при повышенной температуре ( $160^\circ\text{C}$ ) и завершается через 12 ч. Синтез симметричных диалкиловых эфиров в аналогичных условиях проходит с трудом. Так, выход диоктилового эфира в присутствии  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  составил всего 8% [6].

Селективность реакции по кросс-эфирам авторы работы [6] объясняют тем, что активным интермедиатом, ответственным за образование эфира является бензильный катион. Каталитичес-

кий цикл начинается с окисления  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ , который превращается в комплекс **I**. Далее следует декарбонилирование комплекса **I** с формированием промежуточного комплекса  $\text{O}=\text{ReBr}(\text{CO})_4$  **II**, последний реагирует с бензиловым спиртом **1**, давая бензильный катион **VI**. Последний атакует спирт  $\text{R}'\text{OH}$  **2** с образованием несимметричного эфира **3** и комплекса рения(III) **IV**. На ключевой стадии комплекс **V** претерпевает дегидратацию с регенерацией комплекса **II** (схема 2).

Не уступает по активности комплексу  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  триоксид метилрения ( $\text{MeReO}_3$ ), который в отличие от  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  катализирует образование как симметричных **7**, так и несимметричных эфиров **8** из бензиловых и алифатических спиртов **4**, **5**, **6** (схема 3) [7].

Вероятный механизм реакции в присутствии  $\text{MeReO}_3$  включает образование карбокатиона **IX** по другому маршруту – через стадию формирования алколюлята рения **VII** (схема 4) [7].

Триоксид метилрения  $\text{MeReO}_3$ , а также  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NbCl}_5$  эффективно катализируют образование несимметричных эфиров по реакции дифенилметанола и его производных с алифатическими спиртами ( $\text{EtOH}$ ,  $\text{PrOH}$ ,  $\text{BuOH}$ ,  $t\text{-BuOH}$ ,  $\text{AmOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) или вторичными бензиловыми спиртами с высокими выходами [6–10].

Гладко проходит образование пропаргиловых простых эфиров **11**, **15**, **16** в присутствии

Схема 1.

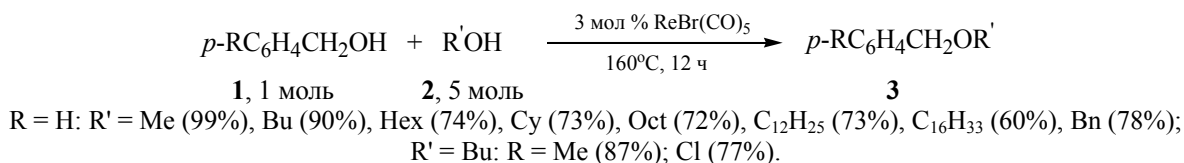


Схема 2.

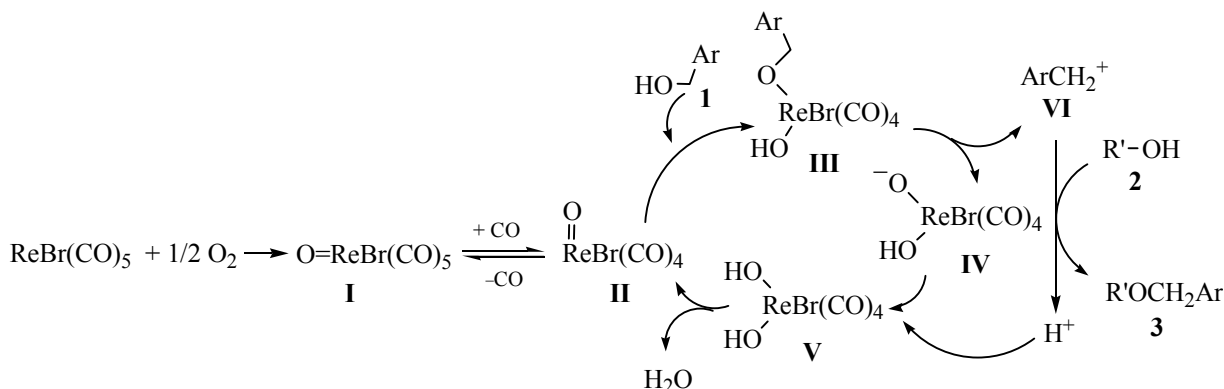
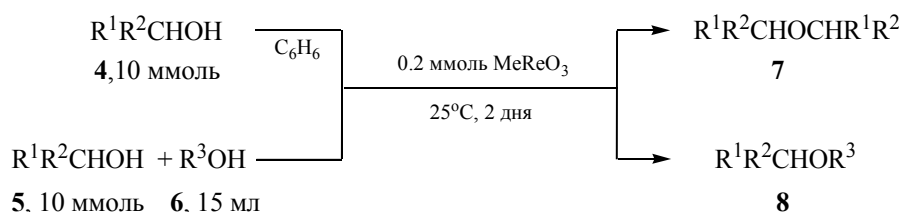


Схема 3



7, R<sup>1</sup> = Ph: R<sup>2</sup> = Me, Et, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (79–100%); H (30%); R<sup>1</sup> = H: R<sup>2</sup> = Bu, Pent, Hex, 1(2)-нафтил (<8%); R<sup>1</sup> = H: R<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (34–36%); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (10%); 8, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Et, Pr, Bu, Pent (89–95%); *t*-Bu (10%), R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me: R<sup>3</sup> = Et, All (69–85%); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H, Me, Et, R<sup>3</sup> = Ph<sub>2</sub>CH, (4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH, (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH (83–100%) (в бензоле).

Схема 4.

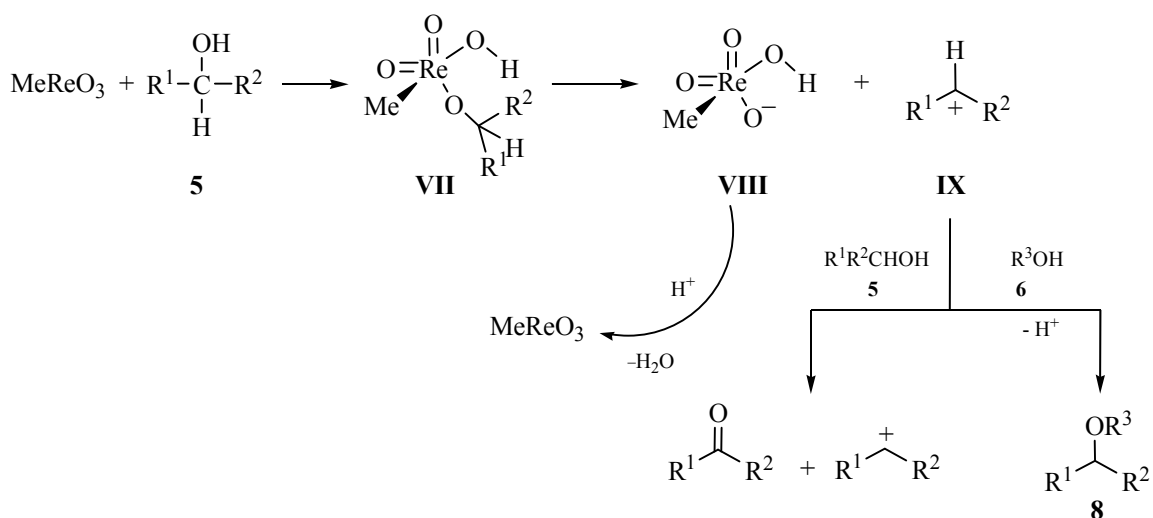
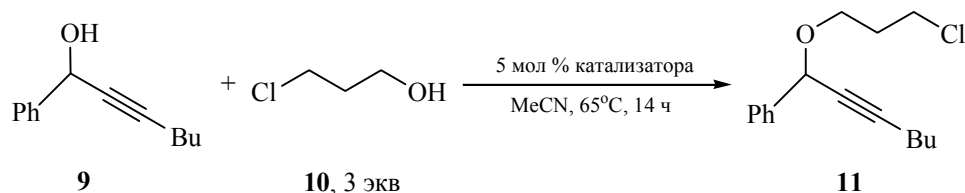


Схема 5.



VO(acac)<sub>2</sub> (19%); [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(BINOL)<sub>2</sub>](NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 15%; MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (77%); (пирокатехин)ReOCl<sub>3</sub> (25%); (dppm)ReOCl<sub>3</sub> (96%).

каталитических количеств комплексов ванадия, рения и молибдена (схемы 5 и 6) [11].

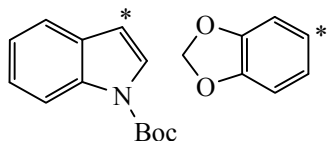
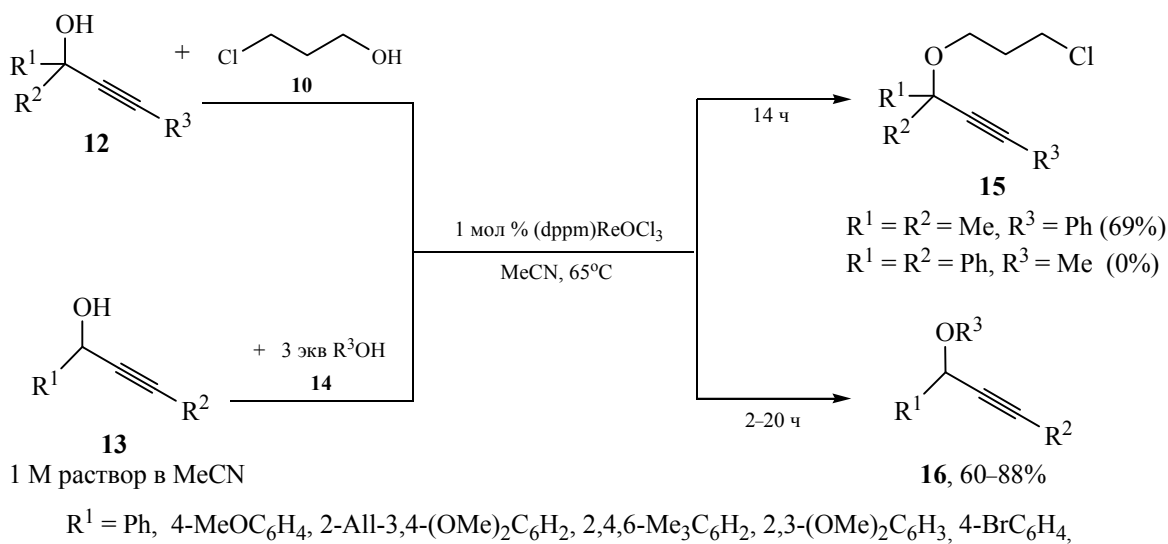
Межмолекулярная дегидратация пропаргилового спирта **17** с этанолом и аллиловым спиртом (схема 7) осуществлена под действием комплекса [ReBr(CO)<sub>3</sub>(ТГФ)<sub>2</sub>] [12].

Соединения и комплексы переходных металлов с ацидо-лигандами (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), способствующие образованию простых эфиров, хорошо растворимые в спиртах, в воде и эфирах не могут быть использованы повторно, т.к. они дезактивируются водой (часто гидролизуются),

которая выделяется в ходе реакции. Выгодно отличается в этом плане NaAuCl<sub>4</sub>, который не чувствителен по отношению к воде, в частности, он проявляет на высокую активность при превращении бензиловых и третичных спиртов **20–28** селективно в кросс-эфиры **29–33** (схема 8) [13].

Реакция хирального спирта – (*S*)-инданол (*S*)-**34** с 2-пропанолом **27** в присутствии NaAuCl<sub>4</sub> приводит к рацемическому эфиру **35**, что можно объяснить генерированием карбокатиона **X** в качестве ключевого интермедиата, ответственного за образование эфира (схема 9) [13].

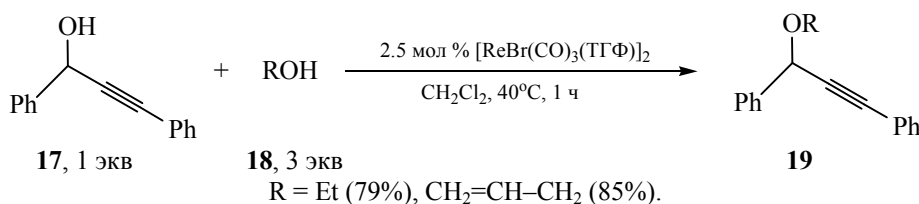
Схема 6.



$R^2 = \text{Me, Bu, Ph, SiMe}_3, (\text{CH}_2)_3\text{OH, CO}_2\text{Et}$

$R^3 = \text{Cl(CH}_2)_3, \text{All, PhCHCH}_3, \text{MeOCH}_2\text{CH}_2, \text{Me, } i\text{-Pr,}$

Схема 7.



По предположению авторов каталитический цикл включает три этапа (схема 10): (1) образование комплекса **XI** путем координации спирта (*S*)-**34** к  $\text{NaAuCl}_4$  или  $\text{AuCl}_3$  (стадия *A*); (2) перенос гидроксильной группы к металлу с сопутствующей генерацией карбокатиона  $\text{R}^1+$  **XII** (стадия *B*); и (3) атака карбокатионом алифатического спирта (стадия *C*).

Под действием  $\text{HAuCl}_4$  1,4-, 1,5- и 1,6-диоли **36** претерпевают циклодегидратацию с образованием циклических эфиров **37**, что указывает на преобладание механизма  $\text{S}_{\text{N}}1$  (схема 11) [14].

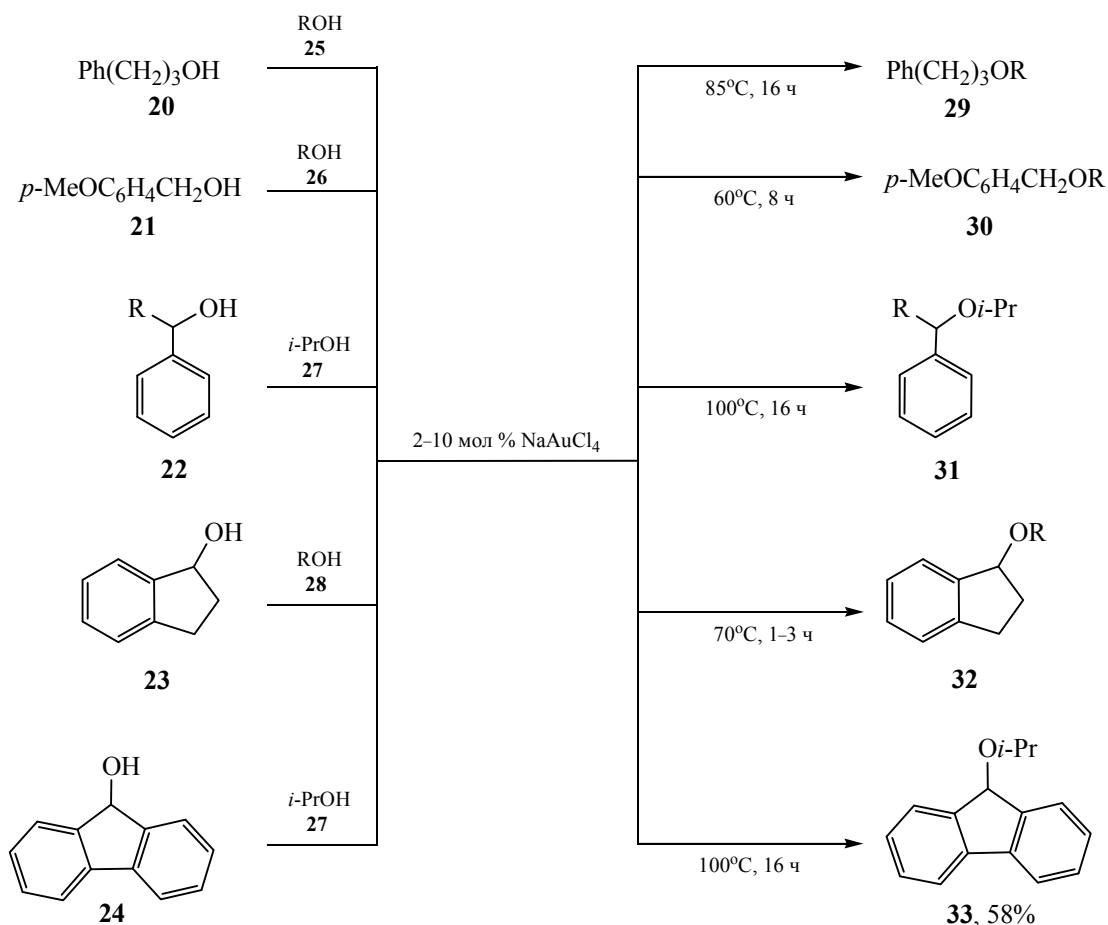
1-Фенилэтанол **38** в условиях:  $110^\circ\text{C}$ , 3,5 ч (5 мол. %  $\text{HAuCl}_4$ , 5 мол. %  $\text{KOH}$ , толуол) претерпевает межмолекулярную дегидратацию с образованием 1,1'-дифенилдиэтилового эфира **39** в виде двух диастереоизомеров (конверсия 80%, 2 диастереоизомера 1:1) [14].

Межмолекулярная дегидратация пропаргиловых спиртов **40**, **41** с 1-бутанолом, 3-бутен-1-олом, 3-хлорпропан-1-олом **42** и этанолом **43** протекает в присутствии  $\text{NaAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (схема 12) [15].

Кросс-дегидратация двух типов спиртов **47** и **48** с образованием несимметричных эфиров катализируется золотосодержащим комплексом сложного строения  $\text{Au-NHC}$ , где  $\text{NHC} = 4,5\text{-дихлор-}1,3\text{-бис(}2,6\text{-диизопропилфенил)имидазолил-иден } \mathbf{49}$  (схема 13) [16]. Отличительная особенность реакции – формирование эфиров **50** из легкодоступных фенолов **48** с электроноакцепторными заместителями и замещенных вторичных бензиловых спиртов **47**.

На схеме 14 приведен вероятный механизм реакции, согласно которому комплекс золота играет роль кислоты Льюиса, способствуя образованию

Схема 8.



0.4 ммоль      2 ммоль  
**29**, R = *t*-Bu (40%);  $\text{CHMeCH}_2\text{CH}_3$  (23%); **30**, R = *cyclo*- $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2$  (80%); *t*-Bu $\text{CH}_2$  (58%); *i*-Am (60%), Et (61%); Am (58%), *i*-Pr, *t*-Bu (76%); *t*-Amyl (58%); **31**, R = Me (53%), Ph (56%), COOMe (95%); **32**, R = Et (47%), *i*-Pr (96%), *cyclo*- $\text{C}_7\text{H}_{13}$  (86%), *cyclo*- $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2$  (83%).

Схема 9.

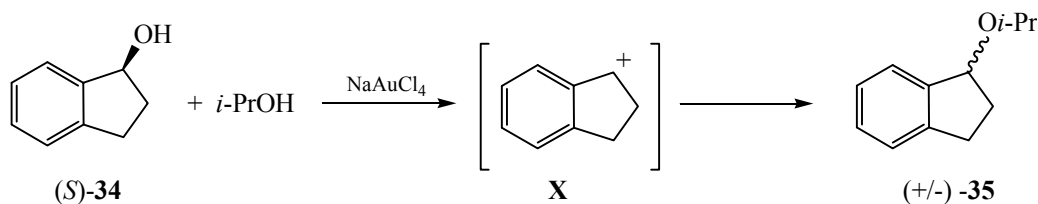


Схема 10.

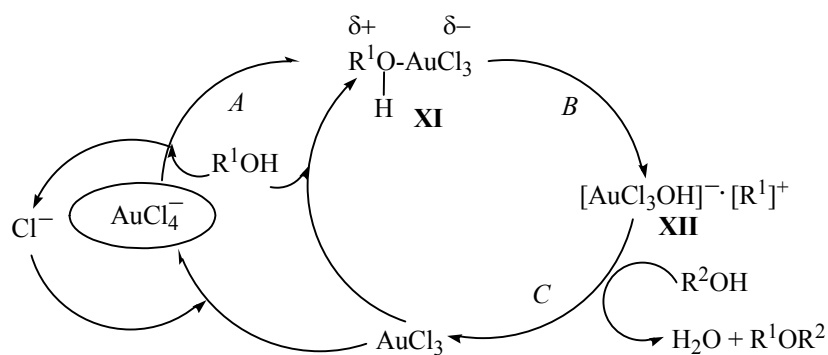


Схема 11.

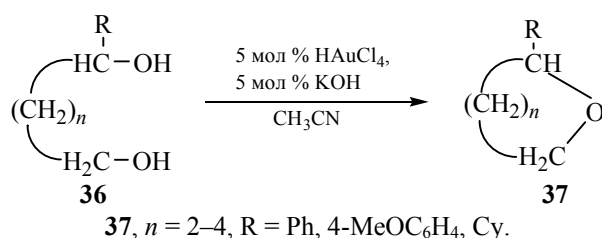
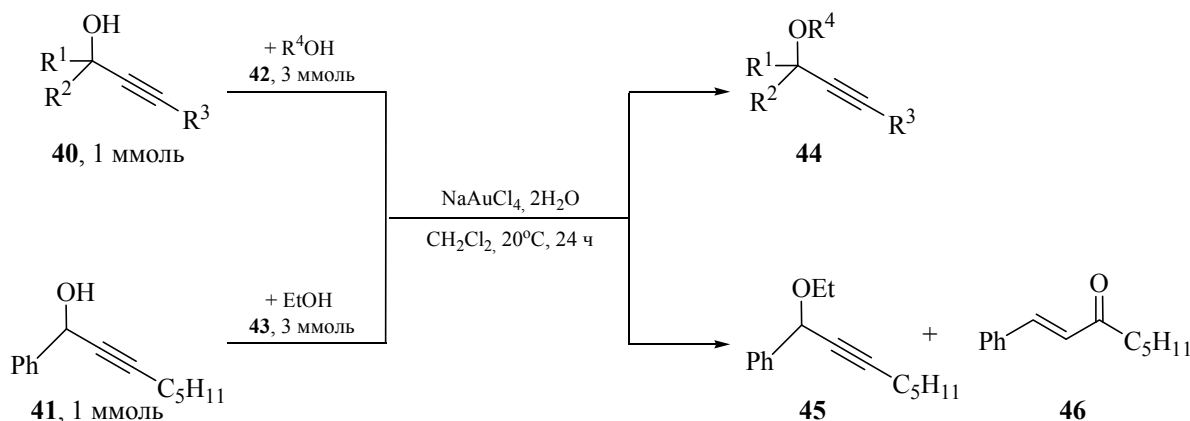
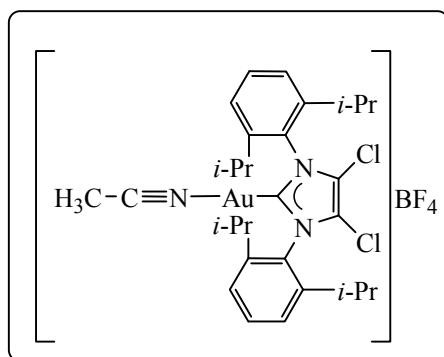
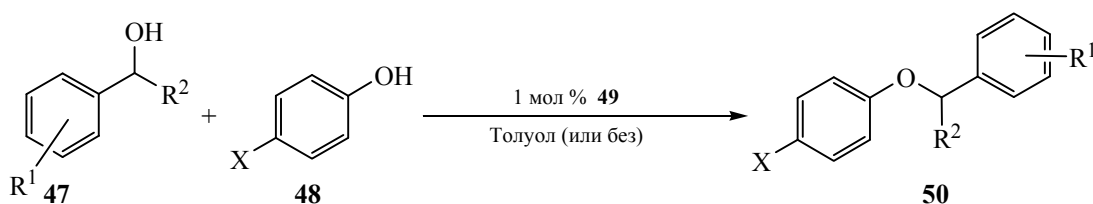


Схема 12.



44, 5% катализатора:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{Pent}$ ,  $R^4 = \text{Bu}$  (88%);  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{SiMe}_3$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (75%);  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$ ,  $R^4 = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (79%); 5% катализатора: 0% (45) и 58% (46); 1% катализатора: 60% (45) и 35% (46).

Схема 13.



49

$R^1 = \text{H}$ ,  $X = \text{F}$  (50°C, 15 ч):  $R^2 = \text{Me}$  (90%); Et (71%);  $i\text{-Pr}$  (79%); Ph (86%);  
 $R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{F}$ :  $R^1 = 3\text{-Cl}$  (42%) (50°C, 86 ч); 4-Cl (58%) (50°C, 15 ч);  
 2-Cl (36%) (50°C, 86 ч); 2-Me (88%) (80°C, 1 ч); 2-Me (88%) (80°C, 1 ч);  
 4-F (78%) (50°C, 15 ч).  
 $R^1 = \text{H}$ ,  $X = \text{Cl}$  (50°C, 15 ч):  $R^2 = \text{Me}$  (58%); Et (59%);  $i\text{-Pr}$  (93%); Ph (80%);  
 $R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{Cl}$ :  $R^1 = 3\text{-Cl}$  (68%) (50°C, 23 ч); 4-Cl (73%) (50°C, 15 ч);  
 2-Cl (64%) (80°C, 1 ч); 2-Me (89%) (50°C, 15 ч); 4-F (82%) (80°C, 1 ч)

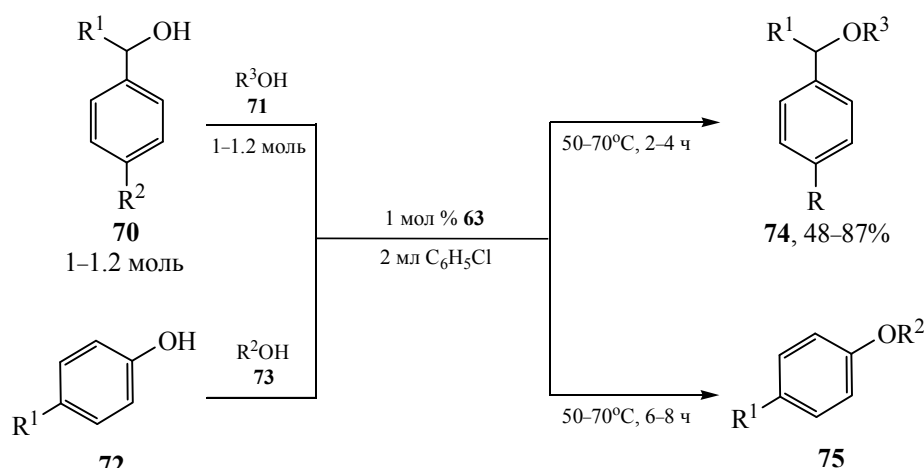
карбокатиона XIII из спирта 47 [16]. В свою очередь карбокатион XIII может реагировать со спиртом 47, давая симметричный эфир 51 или с фенолом  $\text{Ar}^2\text{OH}$  48, давая несимметричный эфир 50. По предположению авторов образование эфира 51 – обратимый процесс, в то время как эфир 50 в

дальнейшем может трансформироваться в термодинамически более стабильные соединения: фенилэтилзамещенные фенолы 52 и 53.

Рутениевый комплекс  $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PCy}_3)(\text{CO})\text{RuH}]^+\text{BF}_4^-$  А катализирует межмолекулярную дегидратацию

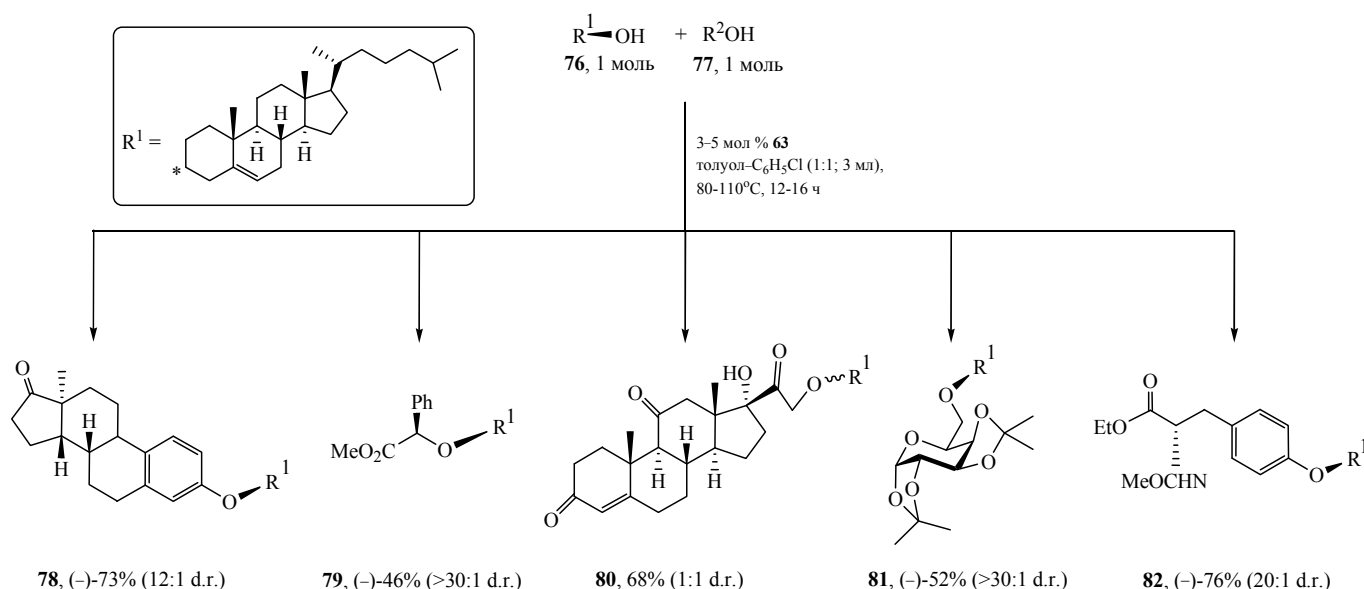


Схема 16.



**74**,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4\text{-OMe}$ ;  $R^3 = \text{Bn}$  (95%);  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = H$ ;  $R^3 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (94%),  $\text{PhCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$  (92%),  $\text{MeO}_2\text{CCH}_2(\text{Me})\text{CH}_2$  (91%);  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{OMe}$ ,  $R^3 = \text{PhCH}(\text{Me})\text{OH}$  (91%); **75**,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$  (79%);  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$  (81%);  $R = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{PhCH}(\text{Me})\text{OH}$  (92%);  $R^1 = \text{MeO}$ ,  $R^2 = \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (83%).

Схема 17.



двух типов спиртов **54–59** отличающихся по строению, с селективным образованием несимметричных эфиров **64–66**, а также внутримолекулярную дегидратацию диолов **60–62**, которые превращаются в циклические эфиры **67–69** (схемы 15, 16) [17].

Комплекс  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCy}_3(\text{CO})\text{RuH}]^+\text{BF}_4^-$  **63** проявил заметную активность в синтезе ряда высокофункционализированных хиральных простых эфиров холестерина **78–82** (схема 17) [17].

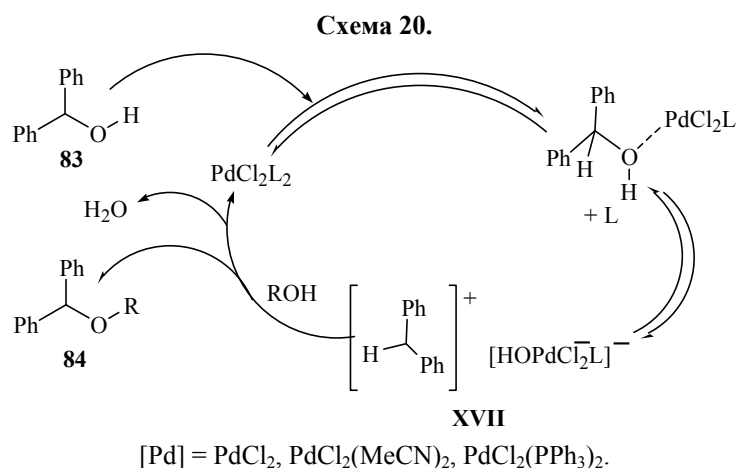
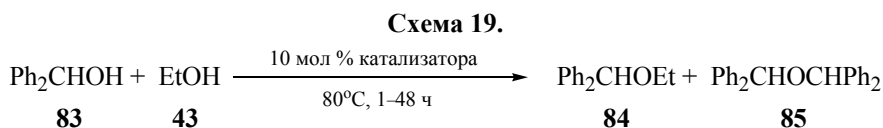
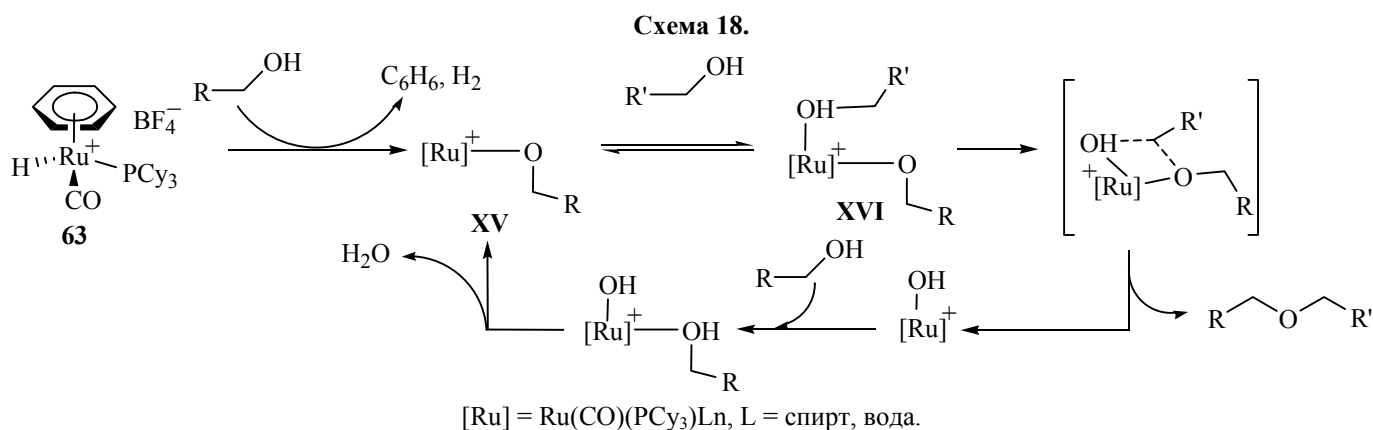
По предположению авторов, каталитически активными интермедиатами (схема 18), ответственными за образование простого эфира являются

комплексы **XV** и **XVI**, которые генерируются по реакции комплекса **63** со спиртами  $\text{RCH}_2\text{OH}$  и  $\text{R}'\text{CH}_2\text{OH}$ .

На примере межмолекулярной дегидратации дифенилметанола **83** и этанола **43** была исследована сравнительная активность широкого ряда катализаторов на основе солей переходных металлов палладия, золота и меди (схема 19) [9]. Наиболее активными катализаторами селективного синтеза дифенилметилэтилового эфира **84** оказались  $\text{PdCl}_2$  (выход 97%) и  $\text{CuCl}_2$  (88%).

Стартовой стадией каталитического цикла, по предположению авторов работы [8], является коор-





динация дифенилметанола **83** с Pd(II) с генерированием дифенилметил-карбокатиона **XVII**, в виде ионной пары с HO-PdCl<sub>2</sub>L<sup>-</sup>. Далее карбокатион **XVII** атакует молекулу спирта, давая эфир с регенерацией палладиевого катализатора (схема 20). Очевидно, что чем стабильнее катион, тем легче должна идти реакция.

Межмолекулярная дегидратация вторичных бензиловых спиртов **58**, **86–88** в присутствии каталитических систем AgOTf/Pd(*R,R*)-(–)-diopCl<sub>2</sub> **89**, несмотря на наличие в составе соли палладия хирального лиганда приводит к образованию эфиров **90–92** в виде рацематов (схема 21). Также без оптической индукции проходит межмолекулярная дегидратация двух различных спиртов [18].

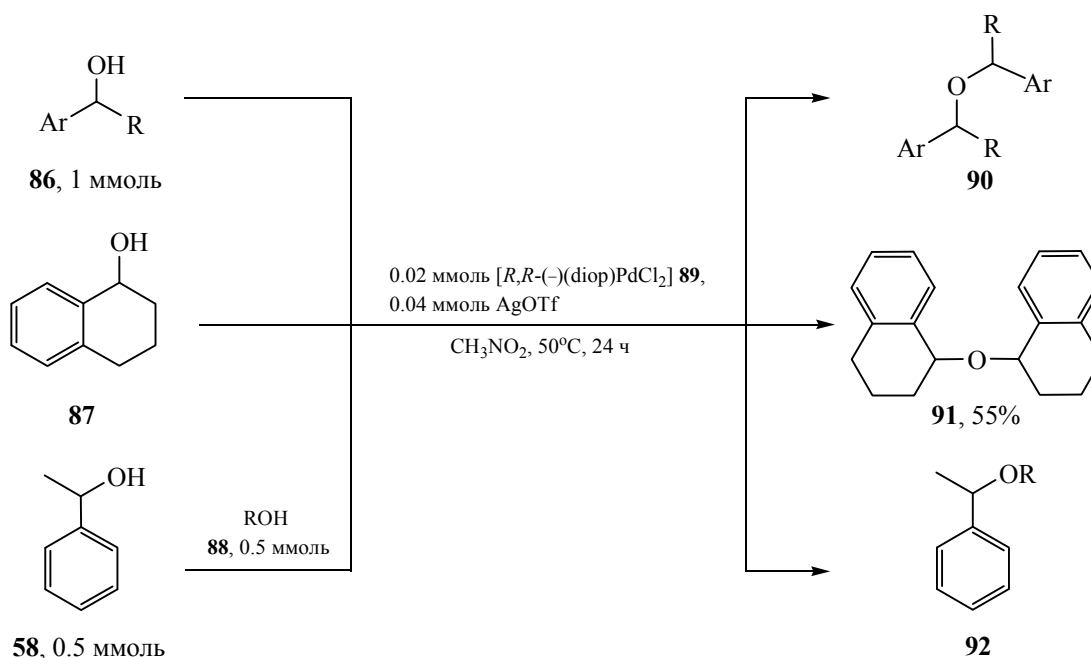
При межмолекулярной дегидратации 1-метил-3-фенилпропаргилового спирта **93** с 3-фенилпропанолом **94** в присутствии каталитической системы

PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>-AgOTf-1,10-фенантролин (PPh<sub>3</sub>) образуется пропаргиловый эфир **95** (схема 22) [18].

При сравнительных исследованиях активности Fe-, Au-, La-, Pd- и Re-содержащих катализаторов при получении простых эфиров **97** по реакции спиртов **96** с 3-фенилпропанолом **94** показано, что наиболее активными и универсальными катализаторами являются соединения рения и лантана (схема 23) [18].

Активным катализатором образования алкилпропаргиловых эфиров **100** является FeCl<sub>3</sub> (схема 24) [20]. По сравнению с комплексами кобальта, рения, рутения и золота, используемых для синтеза простых эфиров с участием пропаргиловых спиртов FeCl<sub>3</sub> имеет следующие преимущества: дешевизна и доступность, широкий круг субстратов и мягкие условия реакции.

Схема 21.



**90**, R = Me: Ar = Ph (83%), 4-Tol (99%), 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (35%), 2-нафтил (99%); R = Ar = Ph (99%); **91**, R = HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (95%), Et (74%), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CHMe (73%), Bn (68%), *i*-Pr (48%), 2-NaphtCHMe (51%), PhC(O)CHPh (36%).

Схема 22.

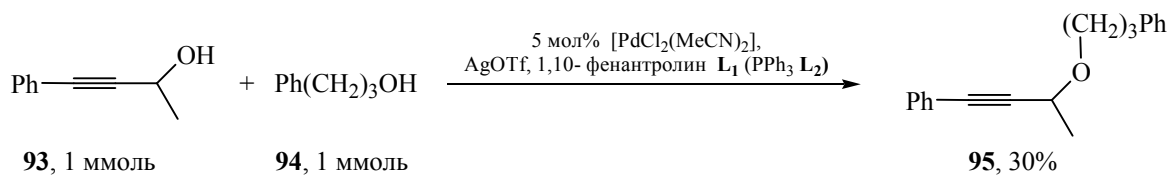
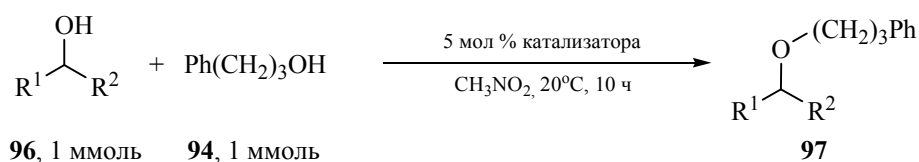


Схема 23.



Выход эфира **97**, %

Катализатор	R <sup>1</sup> = PhCH=CH, R <sup>2</sup> = Me	R <sup>1</sup> = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> , R <sup>2</sup> = H	R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Me	R <sup>1</sup> = PhC≡C, R <sup>2</sup> = Me (при 90°C)	R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = Me (при 90°C)
FeCl <sub>3</sub>	0	0	следы	54	23
NaAuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	31	76	45	34
La(OTf) <sub>3</sub>	67	19	42	76	30
[PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	58	следы	59	0	51
ReBr(CO) <sub>5</sub>	66	46	78	71	52
MeReO <sub>3</sub>	62	57	64	60	48
HCl (20 мол %)	0	0	37	52	21

Схема 24.

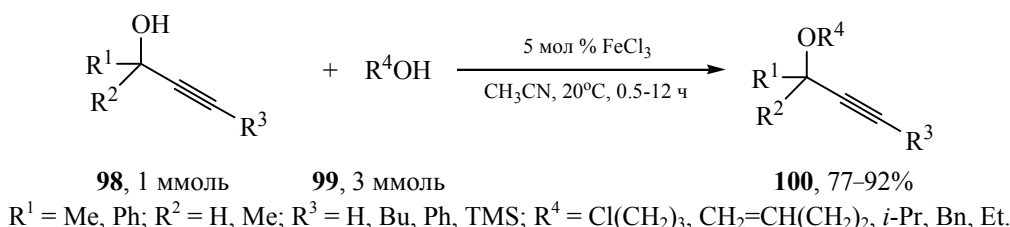
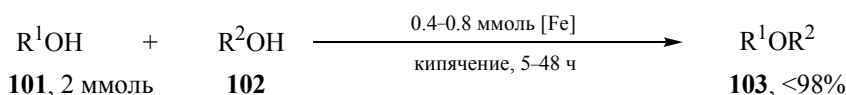
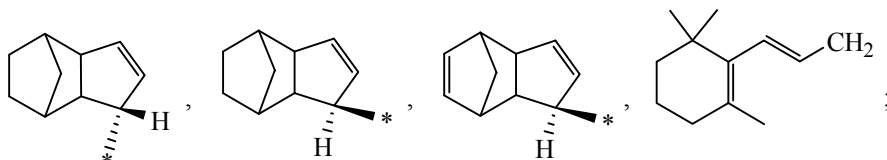


Схема 25.



[Fe] = FeCl<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;

R<sup>1</sup> = PhCH=CHCH<sub>2</sub>, PhCH=CHCH(CH<sub>3</sub>), PhCH=CHCH(Ph), Ph<sub>2</sub>CH, Ph<sub>3</sub>C, Ph<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>),



R<sup>2</sup> = Me, *n*-Pr, *i*-Pr, *t*-Bu.

Схема 26.

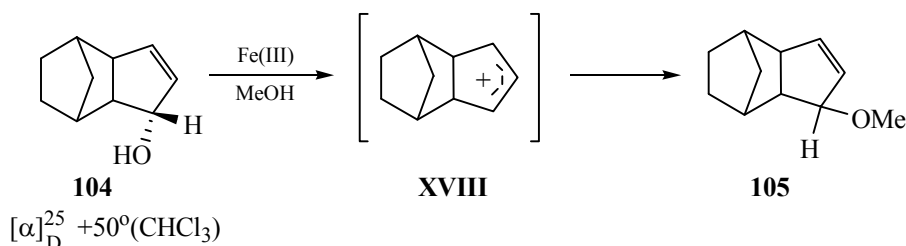
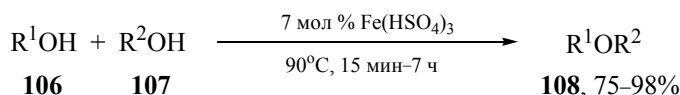


Схема 27.



R<sup>1</sup> = PhCHMe, PhCHPh, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, Bn, 4-Cl C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>C; R<sup>2</sup> = Et, Bu, Bn, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *i*-Bu, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CHCH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH.

В качестве катализаторов межмолекулярной дегидратации спиртов **101**, **102** с образованием несимметричных эфиров **103** используются FeCl<sub>3</sub> и Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (схема 25) [21].

Эфир **105**, полученный по реакции оптически активного спирта **104** с метанолом в присутствии FeCl<sub>3</sub> оказался рацематом (схема 26), что, по мнению авторов работы [21], свидетельствует о промежуточном образовании карбокатиона XVIII.

Соли железа FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O являются эффективными катализаторами образования соответствующих простых эфиров по реакции дифенилмета-

нола **83** с диолами и фенолами [22, 23]. Однако дифенилметанол **83** в реакцию с MeOH, *n*-PrOH и *i*-PrOH в присутствии FeCl<sub>3</sub> не вступает [21].

В качестве катализаторов межмолекулярной дегидратации 1-фенилэтилового спирта и 1-бутанола были исследованы следующие соединения железа: FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [24]. В присутствии FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O выход соответствующего эфира составил 45% (60 и 105 мин) (схема 27). Лучшим катализатором образования простых эфиров **108** при межмолекулярной дегидратации спиртов различной природы **106**, **107**

Схема 28.

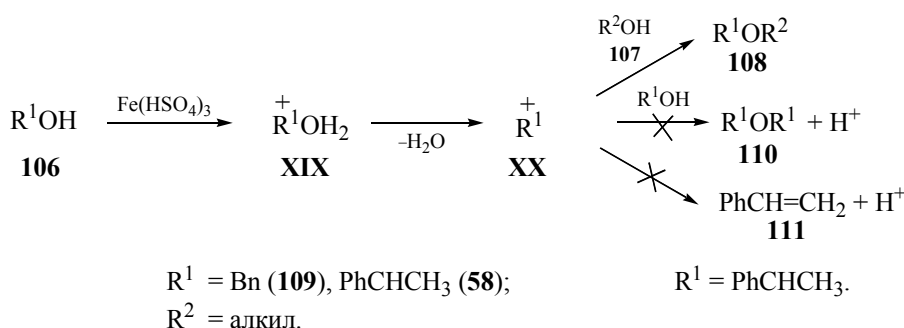
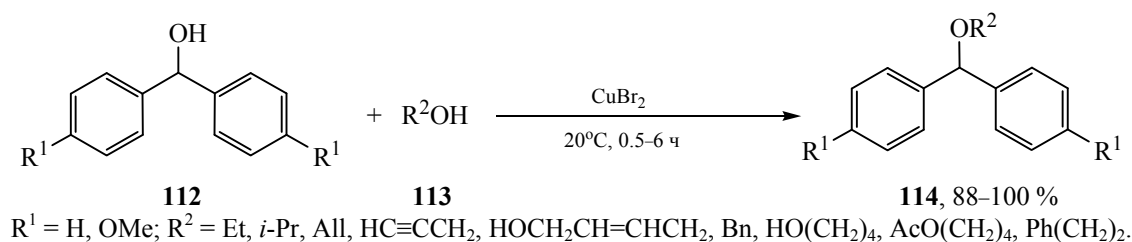


Схема 29.



является  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ , в присутствии которого выход **108** достигает 98%. Соли меди  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не проявили активности.

Механизм реакции, согласно которому процесс образования эфира **108** начинается с генерации из  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$  и бензилового спирта **82** протонированного комплекса **XIX** предложен в работе [24]. Комплекс **XIX** после отщепления воды превращается в бензильный карбокатион **XX**, который атакует спирт **107**, давая несимметричный эфир **108** и  $\text{H}_2\text{O}$ , высвобождая протон для следующего каталитического цикла (схема 28). Так как бензиловый спирт **109** к реакционной смеси добавляли постепенно, образование симметричного эфира **110** было затруднительно. Кроме того, не наблюдается и дегидратация спирта **58**, приводящая к образованию стирола **111**.

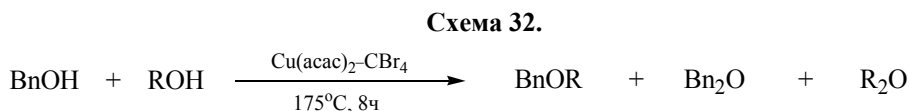
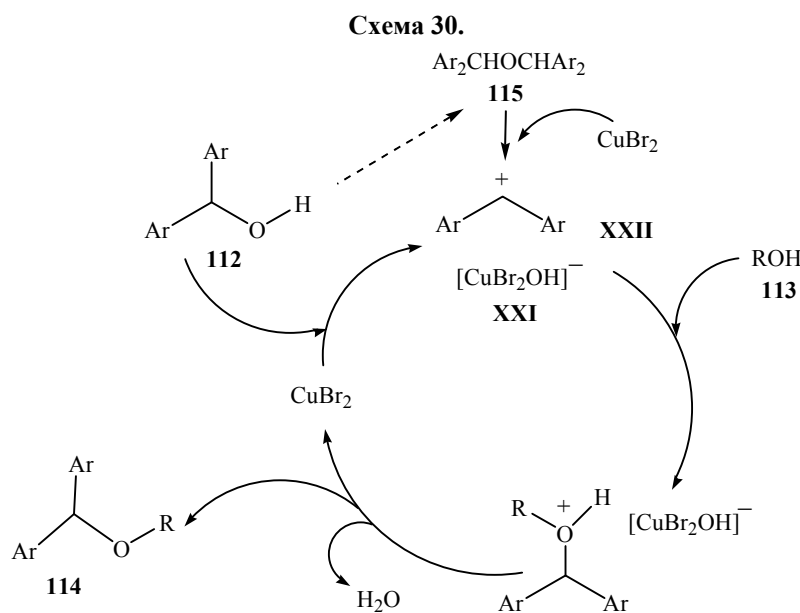
Высокой активностью в межмолекулярной дегидратации спиртов с образованием простых эфиров обладают медьсодержащие катализаторы. Так, в присутствии 10 мол %  $\text{CuBr}_2$  осуществлен синтез простых эфиров **114** по реакции производных дифенилметанола **112** с этанолом и 2-пропанолом, а также со спиртами сложного строения **113** [25]. Реакция проходит при комнатной температуре в ацетонитриле и приводит к целевым эфирам **114** с высоким выходом (схема 29).

Согласно предложенному механизму процесс начинается с координации  $\text{Ar}_2\text{CHOH}$  **112** с  $\text{CuBr}_2$ ,

затем происходит отщепление гидроксильного иона  $\text{OH}^-$  от спиртов с образованием ионной пары **XXI** [25]. Последняя далее реагирует со спиртом **113**, давая эфир **114** и воду с одновременной регенерацией катализатора. Карбокатион **XXII** может атаковать  $\text{Ar}_2\text{CHOH}$  **112** с образованием эфира  $\text{Ar}_2\text{CHOCNAr}_2$  **115**, но в продуктах реакции он не обнаружен, т.к. **112** расходуется на образование кросс-эфиров  $\text{Ar}_2\text{CHOR}$  **114** (схема 30). В пользу предлагаемого механизма свидетельствует обратимость процесса получения эфиров. Так, при выдерживании смеси  $\text{Ar}_2\text{CHOCNAr}_2$  **115** и этанола при  $20^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{CuBr}_2$  наблюдается образование дифенилметанола и диэтилового эфира с высокими выходами.

Более универсальные катализаторы межмолекулярной дегидратации первичных и вторичных спиртов **116** с образованием простых эфиров **117** формируются при добавлении к соединениям меди:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  каталитических количеств тетрабромметана (схема 31) [26, 27]. Наиболее эффективная каталитическая система имеет состав  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{-CBr}_4$  (1:5).

Система  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{-CBr}_4$  активно катализирует также образование бензилалкиловых (бензилциклоалкиловых) эфиров **119** межмолекулярной дегидратацией бензилового спирта **109** с алифатическими и циклоалифатическими спиртами  $\text{ROH}$  **118** в условиях:  $175^\circ\text{C}$ , 8 ч (схема 32). При увеличении продолжительности опыта до 10 ч выходы соот-



**109** **118** **119, 26–82%** **120, 15–56%** **121, 0–43%**

R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu, *t*-Bu, Pent, *cyclo*-Pent, Hex, Cy, Hept, Oct, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 1-Ad, 1-AdCH<sub>2</sub>.

Условия реакции: [Cu(acac)<sub>2</sub>]:[CBr<sub>4</sub>]:[BnOH]:[ROH]=1:5:100:100.

ветствующих бензилалкил(циклоалкил)овых эфиров **119** возрастают на 10–11% [28].

Но лучшим катализатором образования бензилалкиловых эфиров **119**, и в частности, практически важного бензилбутилового эфира **122** является CuBr<sub>2</sub> [28, 29]. Так, в присутствии CuBr<sub>2</sub> (1 мол %) ([CuBr<sub>2</sub>]:[**109**]:[BuOH]=1:100:400) при 175°C за 10 ч выход бензилбутилового эфира **122** достигает 91%.

Высокую селективность реакции по бензилбутилому эфиру **122** авторы объясняют тем, что интермедиатом, ответственным за его образование является бензильный катион **XXIII**, стабилизированный сопряжением с ароматическим кольцом, который формируется по следующей вероятной схеме 33.

Более убедительным доказательством образования в присутствии CuBr<sub>2</sub> бензилалкилового

эфира с участием бензильного катиона является результат опыта по синтезу бензил-2-бутилового эфира **124** по реакции бензилового спирта **109** с оптически активным S(+)-2-бутанолом (*S*)-**123** ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +15.0 ± 1° (*c* 10 в метаноле)) (схема 34) [28].

Выделенный эфир (*S*)-**124** оказался оптически активным с [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +20.2° (*c* 0.65, CHCl<sub>3</sub>), что исключает образование *втор*-бутильного катиона.

Бромид меди(II) активно катализирует межмолекулярную дегидратацию бензилового спирта **109** с многими алифатическими и циклическими спиртами **118**. Так, в присутствии CuBr<sub>2</sub> и при мольных соотношениях катализатора и реагентов: [CuBr<sub>2</sub>]:[**109**]:[*n*-BuOH]=1:100:400 бензилалкиловые эфиры **119** получены с выходами до 94%, а выход гомоэфиров Bn<sub>2</sub>O **120** и ROR **121** составил 6–25% и 1–7% соответственно (схема 35). CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в указанной реакции проявил

Схема 33.

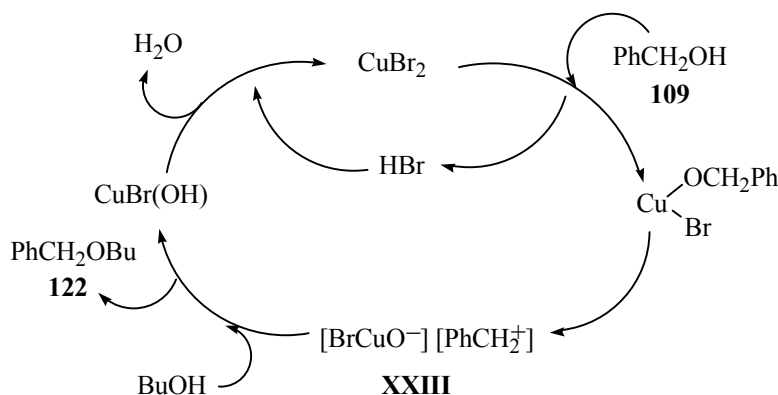


Схема 34.

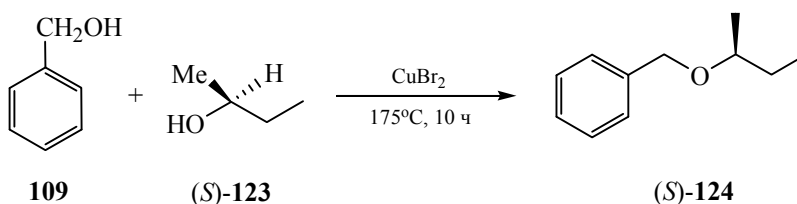
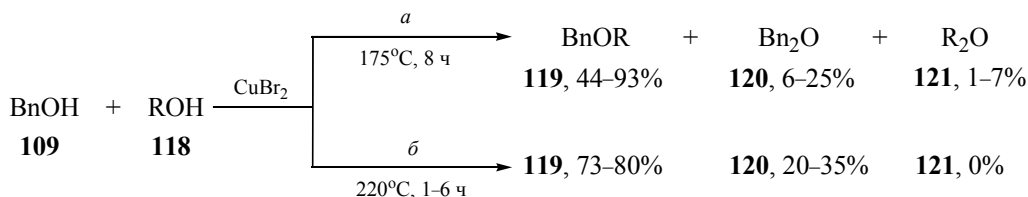
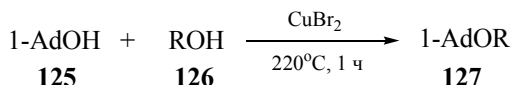


Схема 35.



R: *a*, Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu, *t*-Bu, Pent, *cyclo*-Pent, Hex, Cy, Hept, Oct, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>; *b*, 1-Ad, 1-AdCH<sub>2</sub>.  
 Условия реакции: *a*, [CuBr<sub>2</sub>]:[**109**]:[BuOH]=1:100:400; *b*, [CuBr<sub>2</sub>]:[**109**]:[BuOH] = 1:100:100.

Схема 36.



R = Me (84%), Et (74%), Pr (65%), Bu (63%), Pent (50%), Oct (24%), *cyclo*-Pent (41%), Cy (21%), Bn (59%).

меньшую активность по сравнению с CuBr<sub>2</sub>: конверсия бензилового спирта **109** в его присутствии была меньше на 15–20%.

Бромид меди(II) проявил высокую активность в образовании 1-адамантилалкил(циклоалкил)овых эфиров AdOR **127** межмолекулярной дегидратацией 1-адамantanола **125** с алифатическими и циклическими спиртами **126** [30, 31]. Реакция проходит в жестких условиях (220°C, 1 ч), а выходы соответствующих кросс-эфиров зависят от природы спиртов (схема 36).

Бромид меди(II) успешно использован для внутримолекулярной дегидратации диолов (1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 2,5-гександиол, диэти-

ленгликоль, триэтиленгликоль, тиодиэтиленгликоль, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол) **128** с образованием циклических эфиров **129** [32, 33]. Выходы соответствующих циклических эфиров достигают 99%, а в случае оксокана выход составил 65% (схема 37).

В аналогичных условиях 1,2-этандиол **59**, диэтиленгликоль **61**, триэтиленгликоль **130** количественно превращаются в 1,4-диоксан **68**, причем 1,2-этандиол **59** превращается в 1,4-диоксан **68** путем межмолекулярной дегидратации.

Описан синтез 1-адамантилфениловых эфиров **132** по реакции 1-адамantanола **125** с фенолом и его производными **131** в присутствии CuCl в

Схема 37.

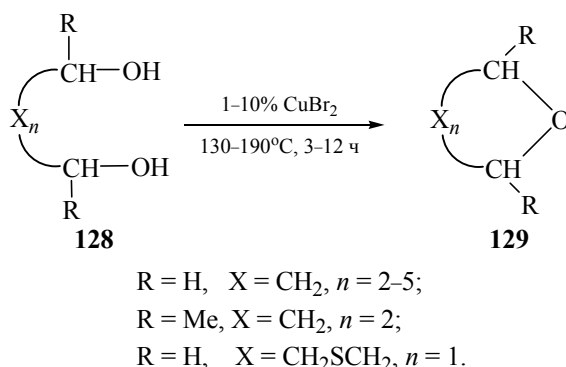
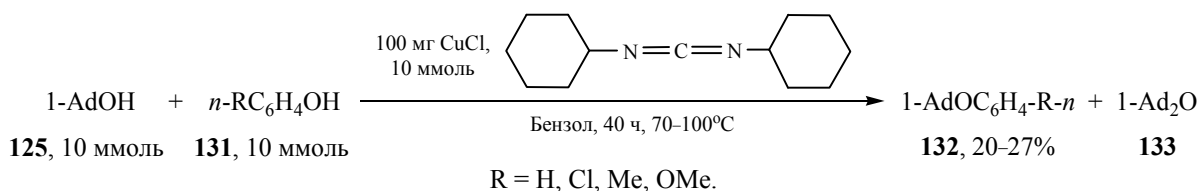


Схема 38.



качестве катализатора и эквимолекулярного количества водоотнимающего агента – дициклогексилкарбодиимида (схема 38). Выходы эфиров **132** не превышают 27% [34].

## 2. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПРИ КРОСС-СОЧЕТАНИИ (РЕАКЦИЯ БУХВАЛЬДА–ХАРТВИГА)

Важным методом синтеза арилалкиловых эфиров **136** и особенно диарилловых эфиров является кросс-сочетание галогенаренов **134** с фенолами **135** (схема 39) [35].

Ацетат палладия(II), активированный объемными бифенилфосфиновыми лигандами **L3**, **L4** [36] и объемным ди-1-адамантилзамещенным бипиразоллилфосфином **L5** [37] способствует образованию эфиров по реакции галогенаренов и гетаренов с алифатическими, аллиловыми и пропаргильовыми спиртами и фенолами (схема 40).

Система Pd(OAc)<sub>2</sub>–**L6** (**L6** – бромид 1,3-диалкилимидазолия) в присутствии NaN катализирует синтез диарилловых эфиров **142** по реакции фенолов **141** с галогенаренами **140** (схема 41) [38].

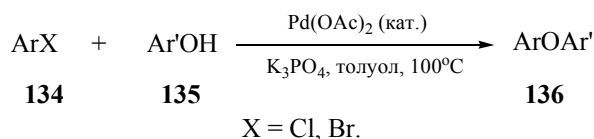
Аналогично проходит реакция галогенаренов (гетаренов) **143** с метанолом **144** под действием палладийсодержащего катализатора **145** (схема 42) [39].

Арил-*трет*-бутиловые эфиры **247** образуются при взаимодействии арилбромидов (хлоридов) **246** с *t*-BuONa (схема 43) под действием каталитической системы [Pd]-**L8** (**L8**-диалкилдибензилфосфины) [40].

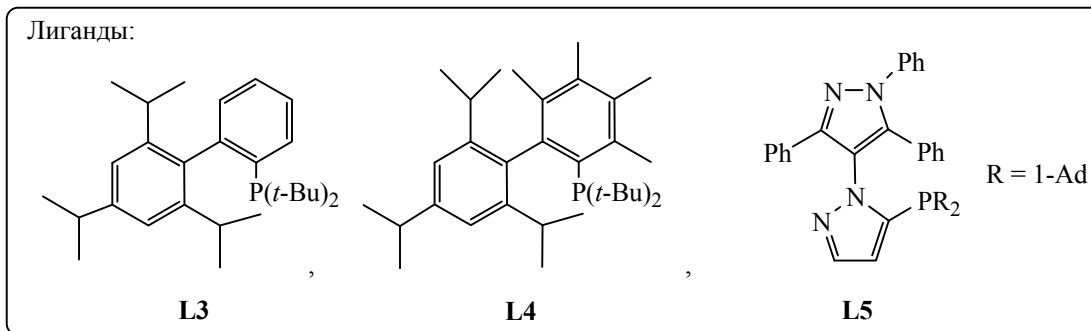
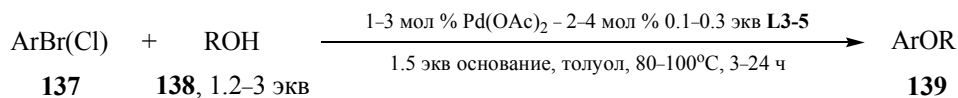
Описано однореакторное («one-pot») образование арилалкиловых эфиров **150** из арил- и алкилгалогенидов **149** в присутствии палладиевого катализатора, активированного фосфорорганическими лигандами **L3**, **L4** [41]. Реакции проводят в присутствии основания – KOH, который превращает AgX **149** в соответствующий фенолят калия (схема 44).

1-Адамантилалкиловые эфиры **153** получены при алкоголизе 1-хлорадамантиана **151** спиртами **152** под действием комплексов палладия Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [42, 43]. В оптимальных условиях (160°C, 5 ч) выходы эфиров **153** достигают 90–98% (схема 45).

Схема 39.

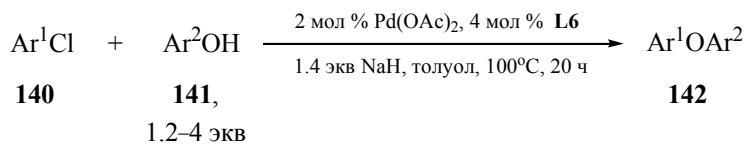


## Схема 40.

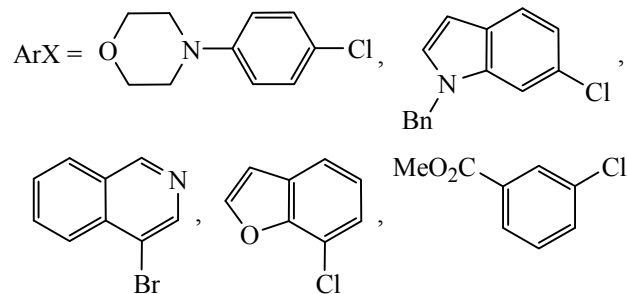
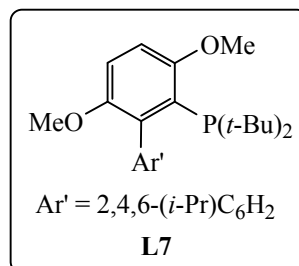
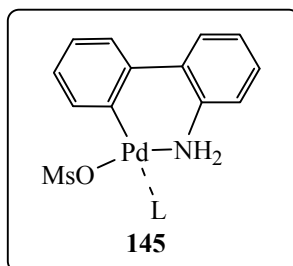
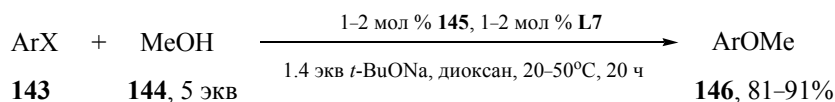


R = Ar, Alk, RC≡C, RC=CH; основание = Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

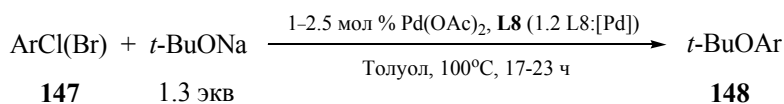
## Схема 41.



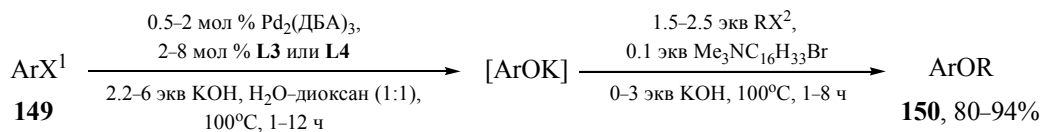
## Схема 42.



## Схема 43.

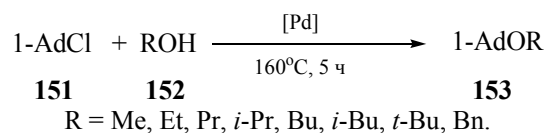


## Схема 44.



ДБА – дибензилиденацетон; X<sup>1</sup> = Cl, Br; Ar = 2-, 3-, 4-OMe, *i*-Pr, 2,6(3,4)-Me<sub>2</sub>, 4-*t*-But, 4-Cl; X<sup>2</sup> = I, Br; R = Me, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, BrCHMe<sub>2</sub>, MeCHPh, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>.

## Схема 45.





## 3. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПО УЛЬМАНУ

Существуют две модификации реакции Ульмана. «Классическая» реакция Ульмана представляет собой синтез симметричных диариллов с помощью медь-катализируемого сочетания арилгалогенидов. По типу реакции Ульмана проходит медь-катализируемое сочетание фенолов с арил (алкил)галогенидами, приводящее к образованию диарилловых и алкиларилловых эфиров (схема 46). Коммерческая доступность и относительно низкая токсичность медьсодержащих катализаторов делают их более предпочтительными по сравнению с катализаторами на основе комплексов палладия [44, 45].

В работе [46] проведено сравнительное исследование активности медьсодержащих катализаторов в реакции образования эфиров из фенола **154** и иодбензола **155**. Наибольшую активность среди испытанных катализаторов проявил  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , нанесенный на 3-(2-аминоэтиламино)пропилфункционализированный силикагель (5 мол %). В присутствии указанного катализатора выход дифенилового эфира **156** составил 92% (схема 47).

Лучшим растворителем оказался ДМСО в присутствии KF, играющего роль основания (схема 48). Катализатор можно выделить фильтрованием и

повторно использовать не менее 10 раз без потери активности [46].

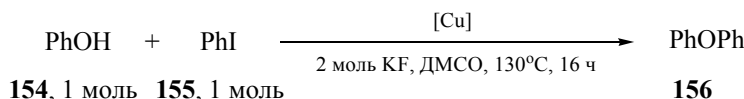
$\text{CuI}$  катализирует образование эфиров из арилбромидов и алифатических спиртов в присутствии алкоксида лития, который необходим для связывания  $\text{HBr}$  (схема 49)[47].

Реакция  $\text{ArX}$  с  $\text{ROH}$  по типу Ульмана может быть проведена и без участия оснований. Добавление к соединениям меди лигандов различной природы способствует активации катализатора и протеканию реакции при более низкой температуре. В частности, в ряде работ, посвященных синтезу несимметричных бензиловых эфиров **165** по Ульману для увеличения выхода эфиров были использованы  $\text{Cu}_4\text{NBr}$  **L9** [48] и следующие лиганды: 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин ( $\text{Me}_4\text{Phen}$ ) **L10** [49, 50], *N,N*-диметилглицин **L11** [51–53], 1,10-фенантролин **L1** [54–56], 1,1,1-трис-(гидроксиметил)этан **L12** [57].  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  активировали 1,1-бинафтил-2,2'-диамином (BINAM) **L13** [58],  $\text{CuCl}$  или  $\text{CuBr}$  – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом (TMHD) **L14** [59–62],  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – лигандами ((1*S*,2*S*)-*N,N'*-бис[(1*E*)-пиридин-2-илметилен]циклогексан-1,2-диамин (Chxn-Py-Al) **L16**, салицилальдоксим (Salox) **L17**, диметилглиоксим (DMG) **L18**) [63],  $\text{Cu(I)}$  ( $\text{CuI}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) – метил-, бутил- и бензилзамещенными имидазолами [64],  $\text{Cu(I)}$  – дипиридилом (схема 50) [65].

## Схема 46.

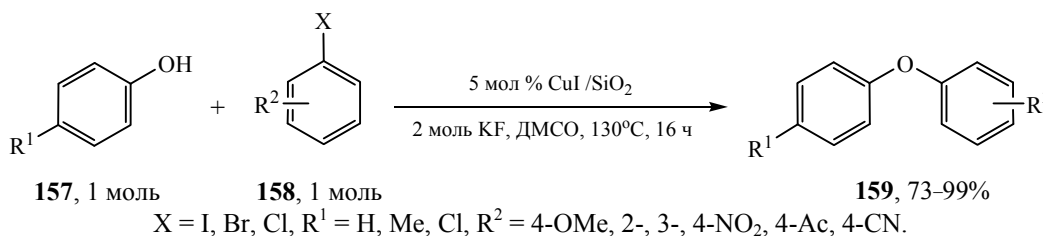


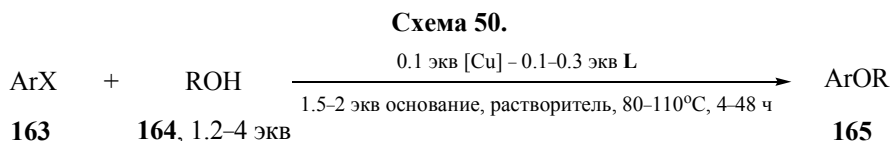
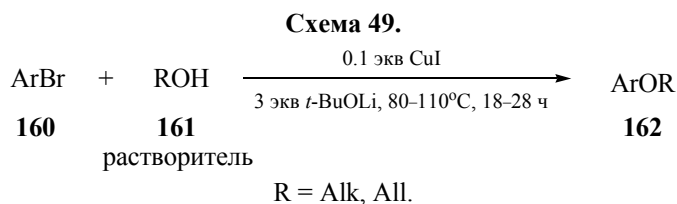
## Схема 47.



$\text{CuI}$  (25%),  $\text{CuSO}_4$  (34%),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (43%),  $\text{CuI}/\text{SiO}_2$  (41%),  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  (73%),  $\text{CuSO}_4/\text{SiO}_2$  (65%),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{SiO}_2$  (92%) (5 мол %);  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{SiO}_2$  (10 мол %) (93%),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{SiO}_2$  (15 мол %) (93%),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{SiO}_2$  (3 мол %) (74%),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{SiO}_2$  (1 мол %) (31%).

## Схема 48.





X = I, Br, Cl; [Cu] = CuI, Cu(OTf)<sub>2</sub>, CuBr, CuCl, Cu<sub>2</sub>O, Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br; растворитель: толуол, диоксан, ДМФА, ДМСО, MeCN; **165**, R = Alk, Bn, Ar, All, HC≡CCH<sub>2</sub>; основание: Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Оптически активный 1-фенилэтанол **S-58** в присутствии каталитической системы CuI–1,10-фенантролин **L1** реагирует с 3-иоданизолом **166** по Ульману, давая хиральный эфир **167** (схема 51) [54].

Восьмиядерные кластерные комплексы меди активно катализируют сочетание арилиодидов **168** со спиртами **169** (схема 52). Реакция проходит за 4–8 ч при 110°C или 1–3 ч при микроволновом нагреве [66].

Катализаторами синтеза диарилловых эфиров **173** по реакции Ульмана могут служить наночастицы меди (18±2 нм) (схема 53) [67].

Металлическая медь, нанесенная на активированный уголь, в присутствии 1,10-фенантролина **L1** эффективно катализирует образование эфиров **176** из арилбромидов **174** и фенолов **175**. Микроволновой нагрев позволяет сократить продолжительность реакции до 30–60 мин (схема 54) [68].

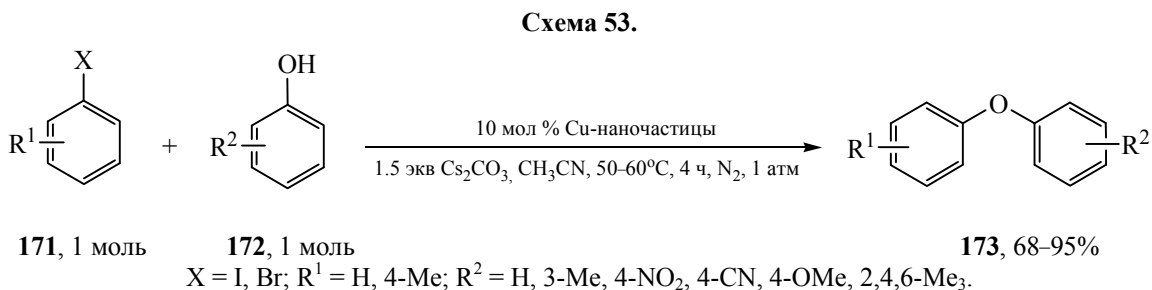
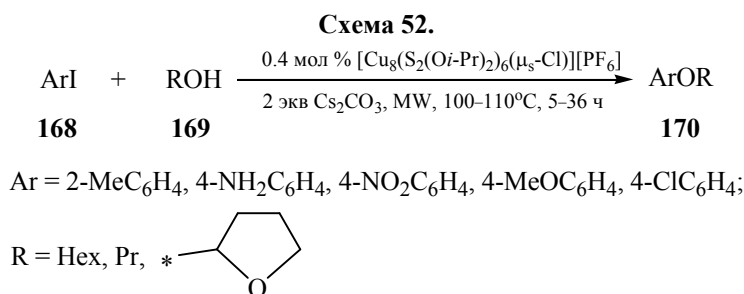
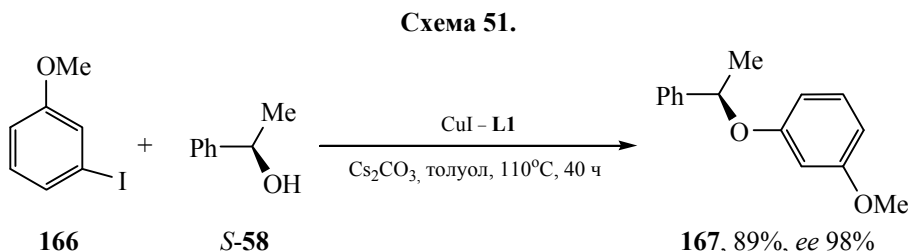


Схема 54.

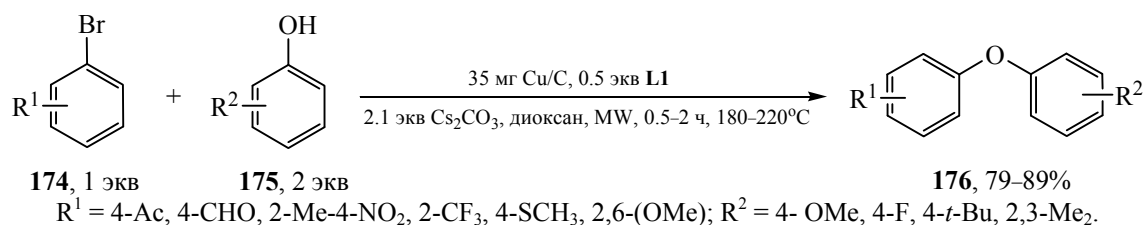


Схема 55.

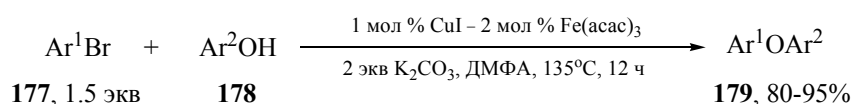


Схема 56.

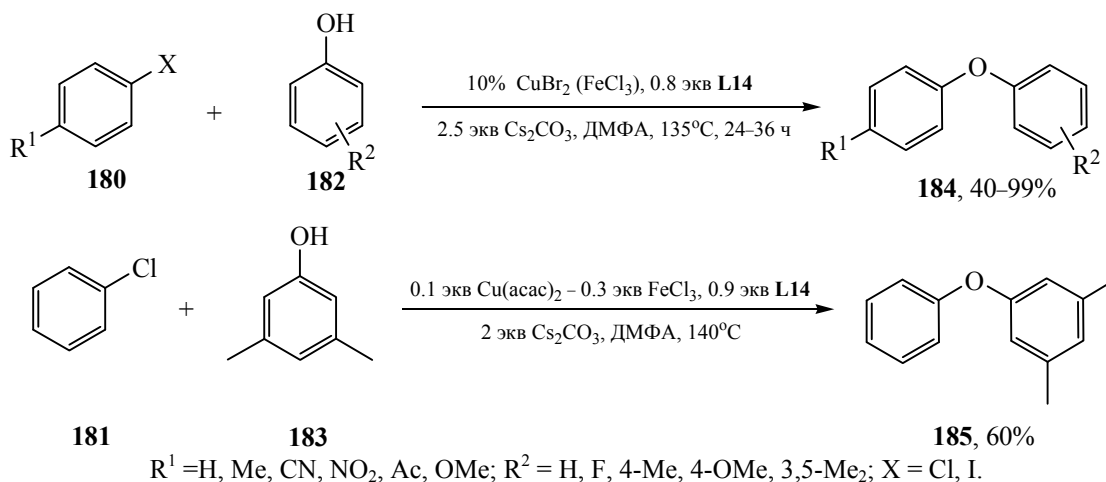
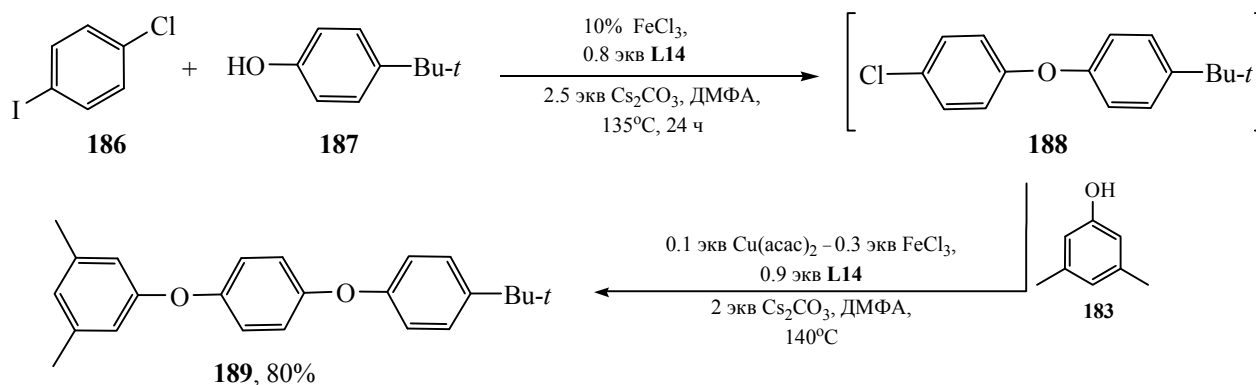


Схема 57.



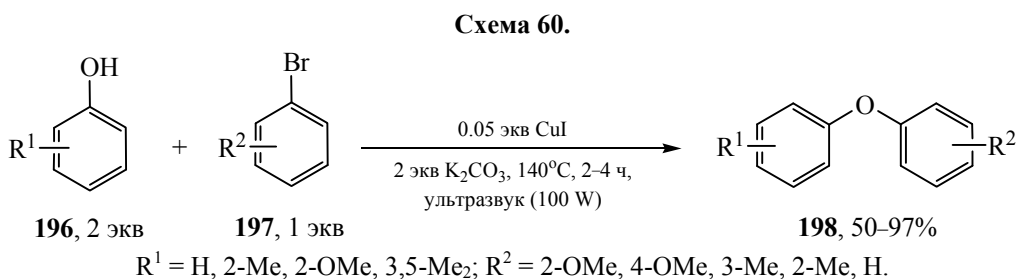
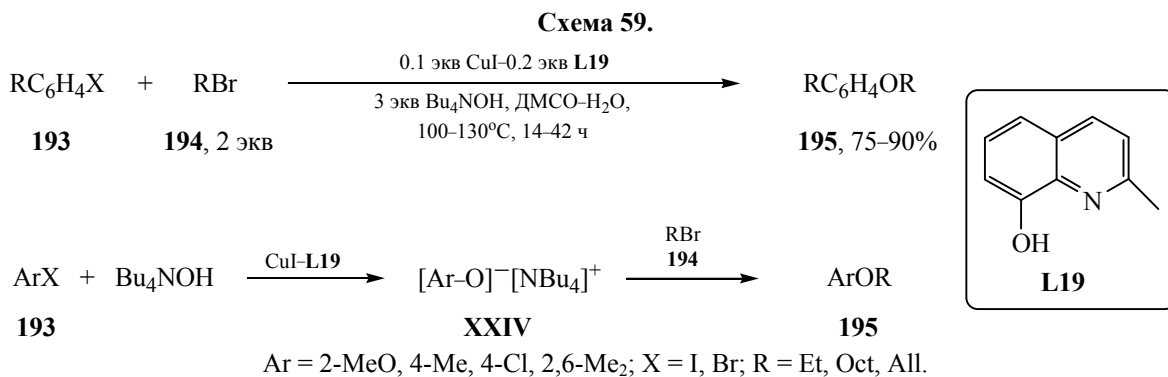
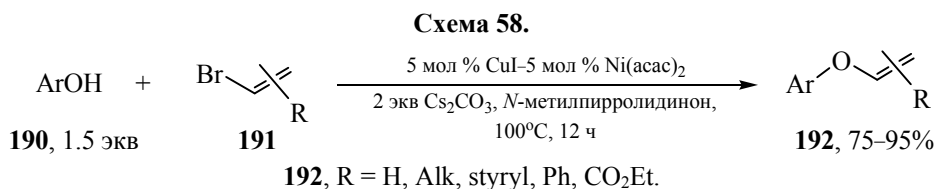
Иодид меди(I) с добавкой  $\text{Fe(acac)}_3$  эффективно катализируют кросс-сочетание в арилбромидов **177** с фенолом **178** в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с образованием диарилловых эфиров **179** с высоким выходом (схема 55) [69].

Хелатирующий лиганд – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион **L14** (аналог ацетилацетона) эффективно активирует  $\text{Cu-Fe}$ -содержащие катализаторы в реакции арилхлоридов и арилиодидов **180**, **181** с

фенолами **182**, **183**, приводящей к диарилловым эфирам **184**, **185** (схема 56) [60–62].

Каталитические системы  $\text{Cu(acac)}_2\text{-L14}$  и  $\text{FeCl}_3\text{-L14}$  проявили высокую активность в синтезе диэфиров **189** (схема 57) [60–62].

Кросс-сочетание фенолов **190** с винилгалогенидами **191** под действием каталитической системы  $\text{Ni(acac)}_2\text{-CuI}$  в присутствии основания

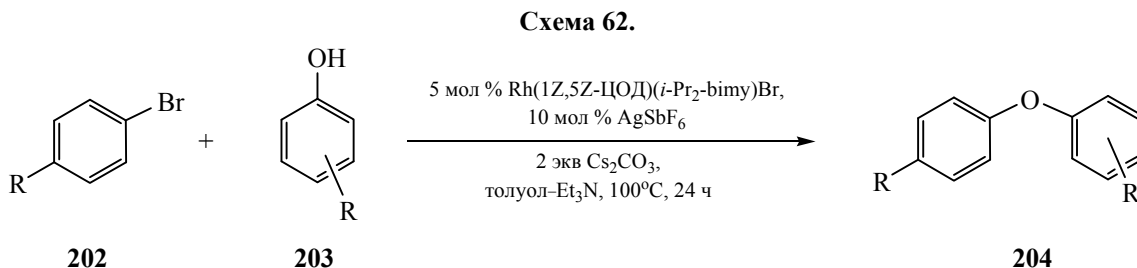
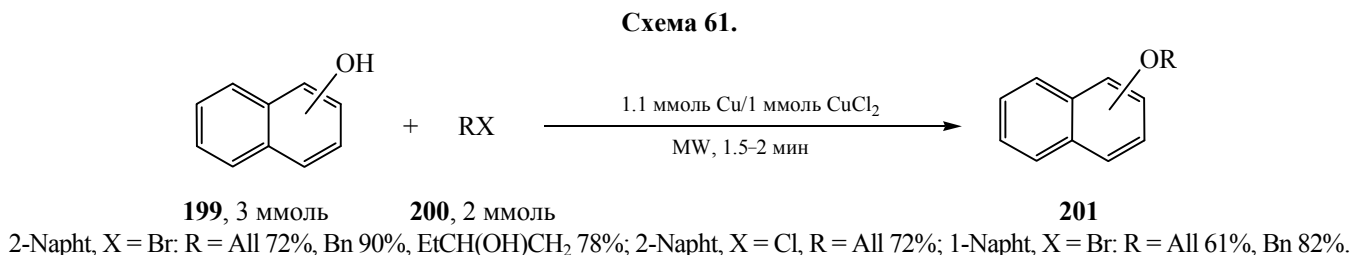


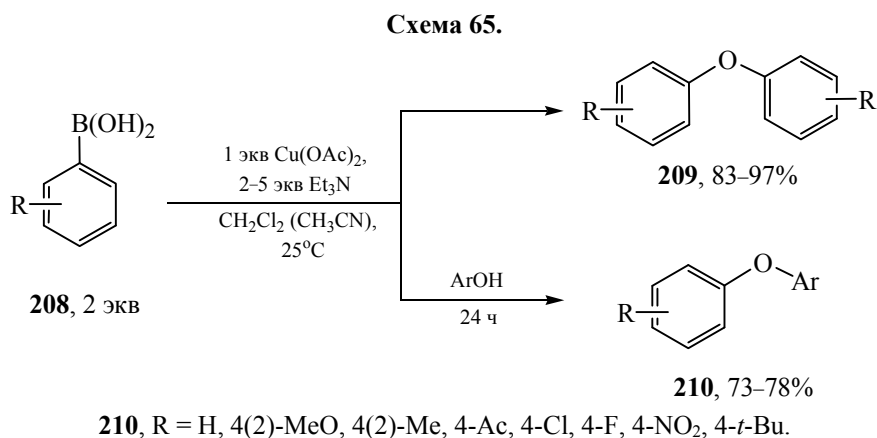
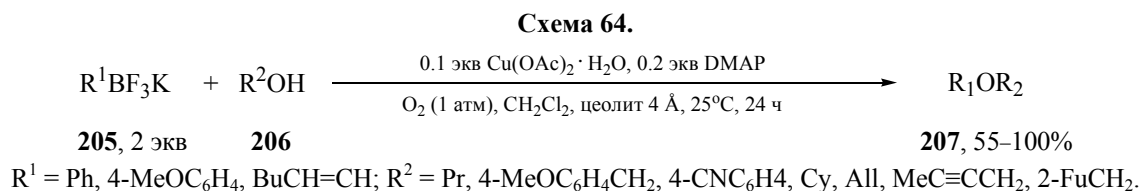
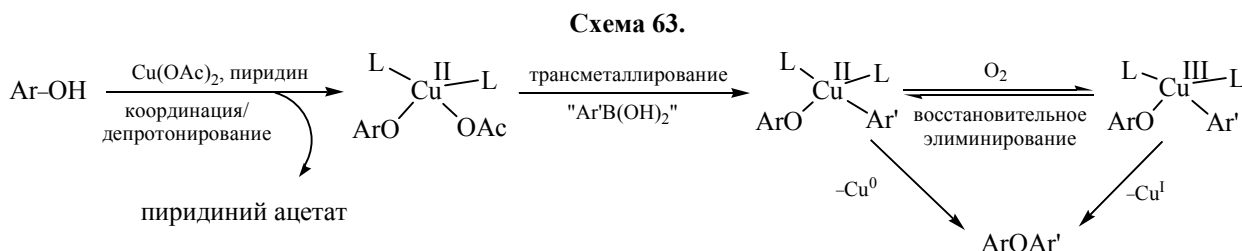
Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (акцептор HBr) приводит к образованию арилвиниловых эфиров **192** (схема 58) [70].

Описан синтез арилалкиловых и арилаллиловых эфиров **195** по реакции арилиодидов и арилбромидов **193** (из них в условиях реакции образуются фенолы **XXIV**) с этил-, октил- и аллилбромидами **194** в присутствии основания – Bu<sub>4</sub>NOH, роль которого и заключается в связы-

вании HCl и HBr [71]. Активным катализатором данной реакции является комплекс иодида меди(I) с 8-гидроксихинальдином **L19** (схема 59).

Использование ультразвука позволяет провести реакцию фенолов **196** с бромаренами **197** в присутствии иодида меди(I) и основания – карбоната калия всего за 2–3 ч. Выходы диарилвых эфиров **198** достигают 97% (схема 60) [72].





Описан синтез нафтилалкиловых и нафтилбензиловых эфиров **201** с хорошим выходом по реакции α- и β-нафтолов **199** с галогенпроизводными **200** в присутствии смеси металлической меди (порошок) и хлорида меди(II) (схема 61) [73]. Реакция ускоряется при микроволновом облучении и завершается за считанные минуты.

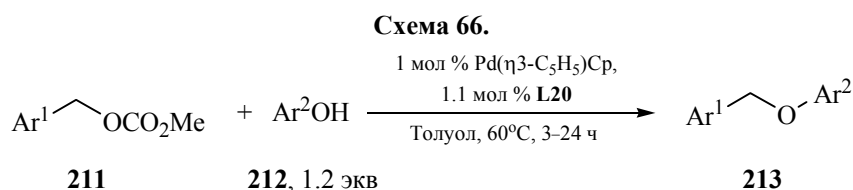
Кросс-сочетание по Ульману арилбромидов **202** и фенолов **203** осуществлено на родиевом катализаторе (схема 62) [74].

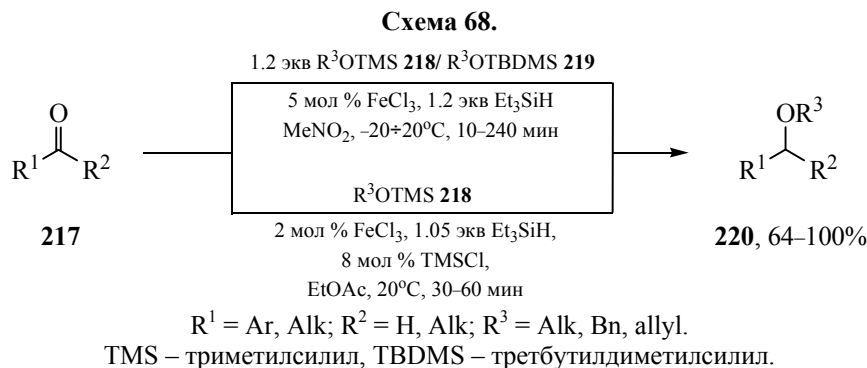
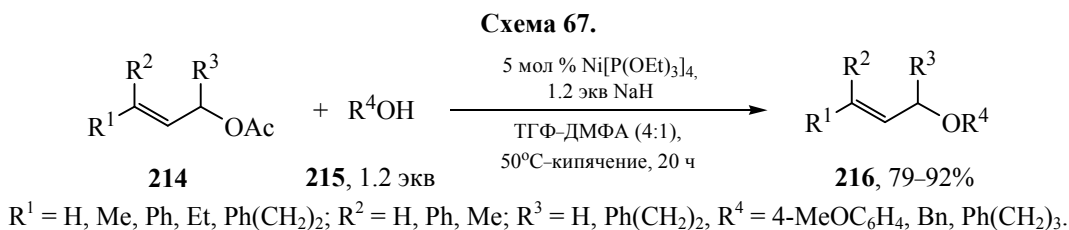
#### 4. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПО РЕАКЦИИ ЧАНА–ЛАМА

Реакция Чана–Лама позволяет получить простые эфиры кросс-сочетанием арилборной кислоты со спиртами в присутствии стехио-

метрических или каталитических количеств медного катализатора, который окисляется кислородом воздуха или другим окислителем (схема 63). Реакция Чана–Лама гладко проходит при комнатной температуре на воздухе, что выгодно отличает ее от кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу.

Так, ацетат меди(II), активированный 4-(диметиламино)пиридином (ДМАР), катализирует образование простых эфиров **207** при кросс-сочетании калиевой соли органотрифторбората **205** с первичными и вторичными спиртами и фенолами **206** (схема 64) [75]. Аналогичная реакция катализируется Cu(OAc)<sub>2</sub>, активированным пиридином или триэтиламино [76] в присутствии цеолита 4 Å в атмосфере кислорода.





Ацетат меди(II) в присутствии избытка основания (5 экв  $\text{Et}_3\text{N}$ ) способствует образованию симметричных диарилловых эфиров **209** из арилборных кислот **208** (схема 65) [76–79]. В присутствии ацетата меди и триэтиламина арилборные кислоты реагируют с фенолами, давая диарилловые эфиры **210** (схема 65) [80, 81].

Как видно из материала, представленного в разделах 2–4, реакция Бухвальда–Хартвига, кросс-сочетания по Ульману и по Чану–Ламу открывают удобный путь синтеза диарилловых и арилалкиловых эфиров разнообразного строения.

## 5. «НЕОБЫЧНЫЕ» МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Комплексы переходных металлов катализируют ряд необычных реакций образования простых эфиров. Так, комплекс палладия  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cp}$ , активированный (окси-2,1-фенилен)бис(дифенилфосфин) (DPEphos) **L20** способствует переэтерификации метилбензилкарбонатов **211** фенолами **212** с образованием бензиларилловых эфиров **213** (схема 66) [82].

Тетраakis(триэтилфосфит)никеля(0) катализирует переэтерификацию аллилацетатов **214** алифатическими и бензиловыми спиртами **215** (схема 67) [83].

Синтез симметричных и несимметричных эфиров **219** из альдегидов и кетонов **217** осуществлен под действием каталитического количества хлорида железа(III) в присутствии

триэтилсилана, играющего роль восстановителя (схема 68) [84–86].

Гидридный комплекс рутения **63** (схема 57) катализирует образование несимметричных эфиров **223** из спиртов **222** и кетонов (альдегидов) **221**, которые восстанавливаются в спирты *in situ*. В качестве растворителя используется смесь толуола с водой, а восстановителем служит молекулярный водород (схема 69) [87].

Аналогичная реакция кетонов **224** со спиртами **225** проходит в присутствии платины на угле (схема 114). Выделяющаяся в ходе реакции вода связывается молекулярными ситами [88].

Переэтерификация аллилкарбонатов с помощью фенолятов лития и натрия проходит с высокой регио- и энантиоселективностью под действием иридиевого катализатора, активированного хиральным лигандом **L21** (схема 71) [89, 90].

Биметаллическая каталитическая система  $\text{Pd(II)-Cr}(\text{Salen})\text{Cl}$ -бис-сульфоксид **L22** использована для синтеза циклических простых эфиров **235**: хромановых, изохромановых и пирановых структур из широкого ряда ненасыщенных спиртов (схема 72) [91].

Комплекс  $\text{Pd-sparteine}$  (sparteine-алкалоид, содержащийся в растении софора толстоплодная, семейство бобовых) катализирует внутримолекулярную окислительную циклизацию ненасыщенных спиртов **236** с образованием эфиров **237** (схема 73) [92].

Схема 69.

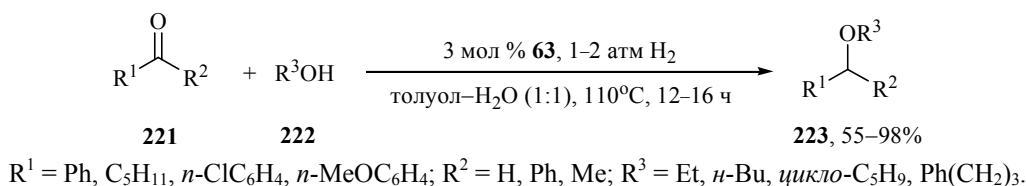


Схема 70.

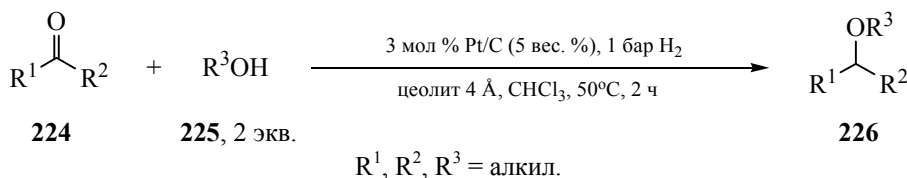
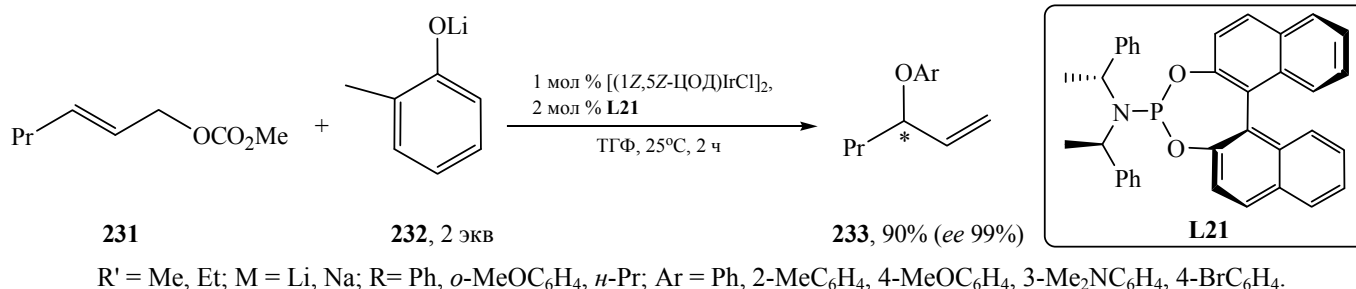
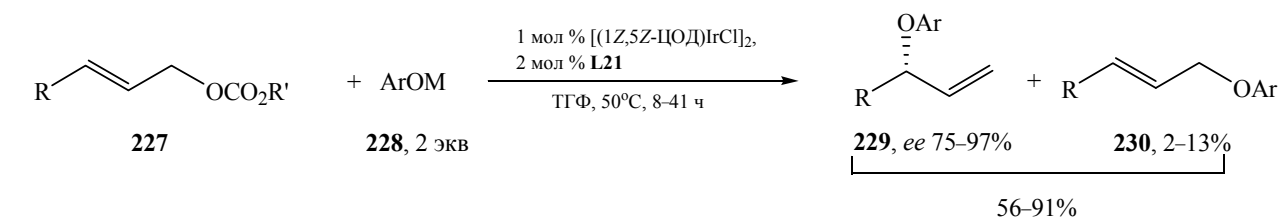


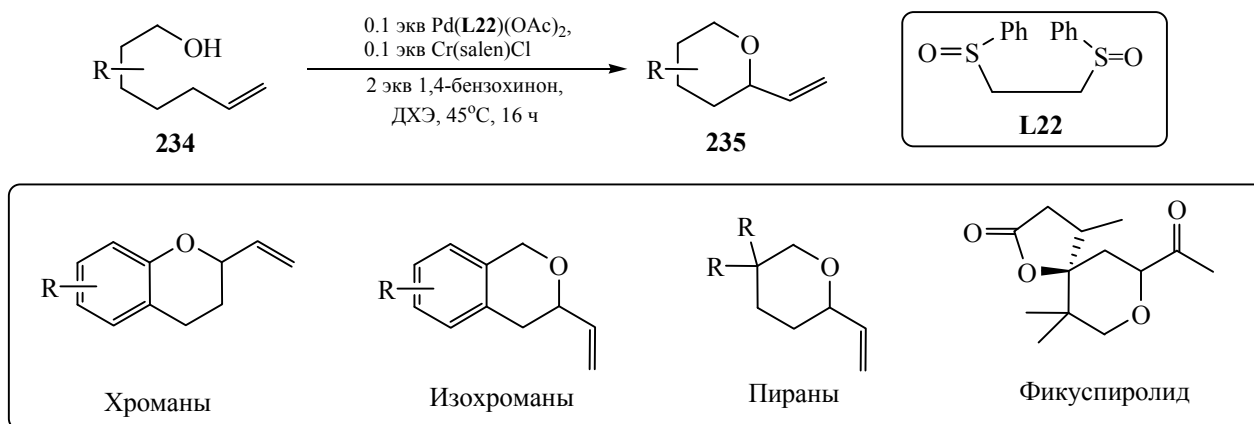
Схема 71.

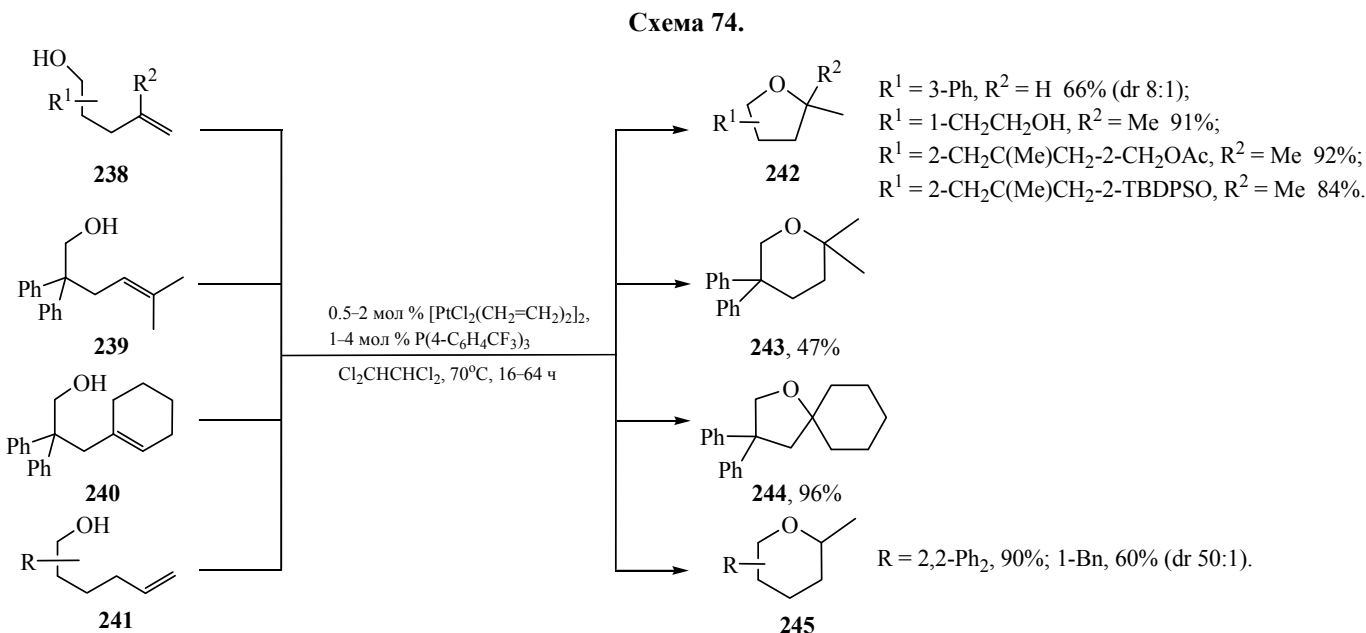
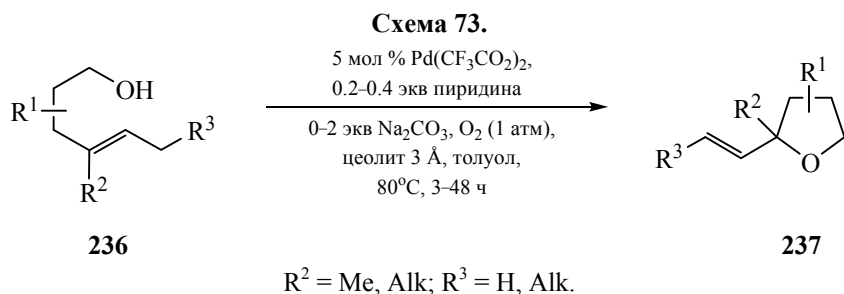


Комплекс платины  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]_2$  инициирует внутримолекулярное гидроксирование двойной связи  $\gamma$ - и  $\delta$ -ненасыщенных спиртов **238–241**, содержащих в молекуле функциональные группы (схема 74) [93].

Под действием трифлата серебра(I) проходит внутримолекулярное гидроксирование ненасыщенных спиртов **246** с образованием циклических простых эфиров **247, 248** (схема 75) [94].

Схема 72.





Трифлаты лантаноидов [Yb(OTf)<sub>3</sub>, La(OTf)<sub>3</sub>] являются эффективными катализаторами внутримолекулярного гидроксирования двойной связи по типу Марковникова первичных и вторичных гидроксильных алкенов **249–252** (схема 76). Реакция проходит при комнатной температуре в ионной жидкости ([C<sub>2</sub>mim][OTf] (1-этил-3-метилимидазолий трифлат)) с получением тетрагидрофуранов **253**, тетрагидропиранов **254**, **255** и 2-метилдигидробензофурана **256** с хорошими выходами [95].

Описано внутримолекулярное гидроксирование ненасыщенных спиртов **257–259** в присутствии

комплексов меди с получением пяти- и шестичленных циклических эфиров **260–262** (схема 77) [96].

Если указанную реакцию  $\gamma$ -гидроксиалкенов **263** проводить с добавлением арилбромидов **264**, то образование циклического эфира **265** сопровождается арилированием (схема 78). Ключевой стадией каталитического цикла, по мнению авторов, является внутримолекулярное внедрение олефина **263** в интермедиат Pd(Ar)(OR) [97].

Аналогичная реакция проходит с участием ацетиленового спирта **266** (схема 79) [98].

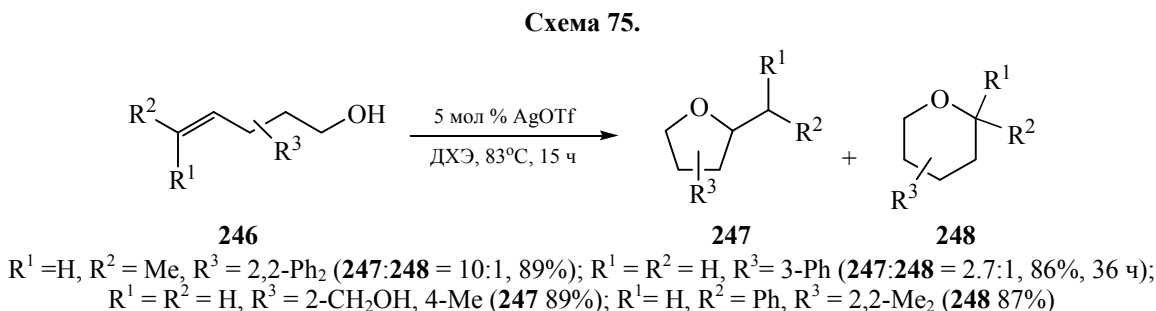




Схема 76.

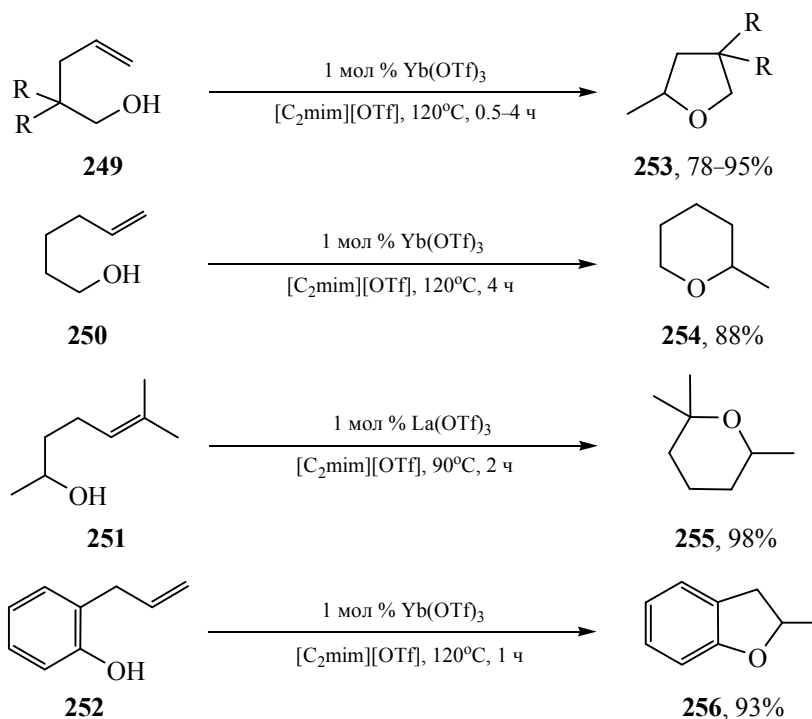


Схема 77.

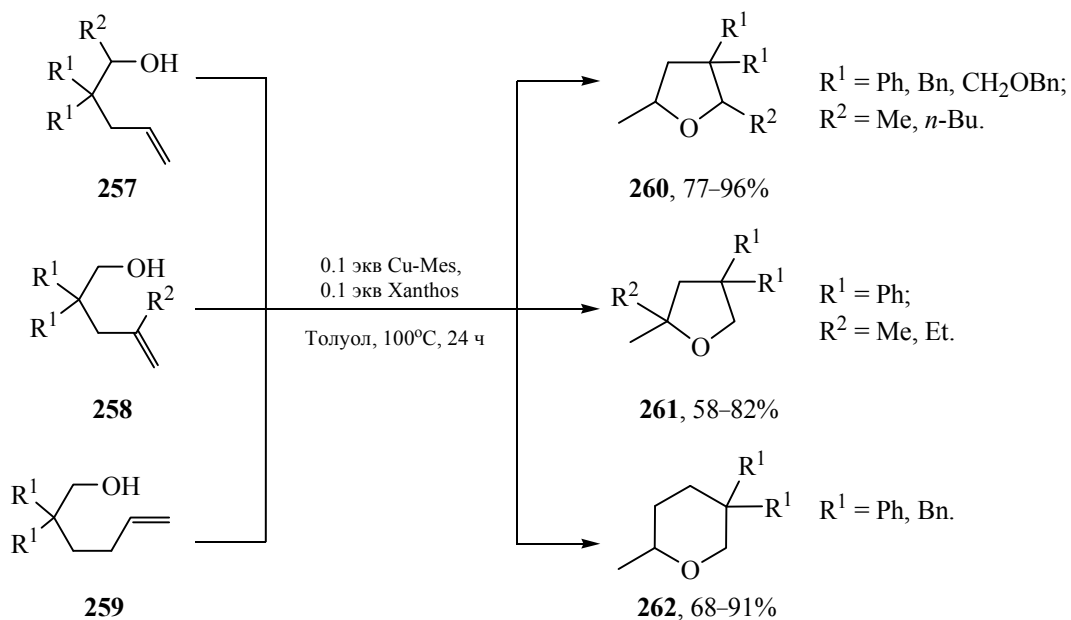
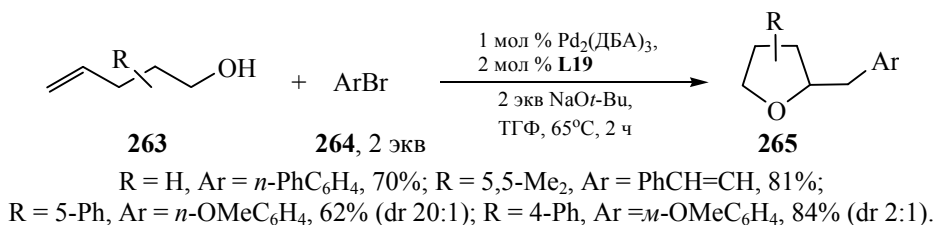
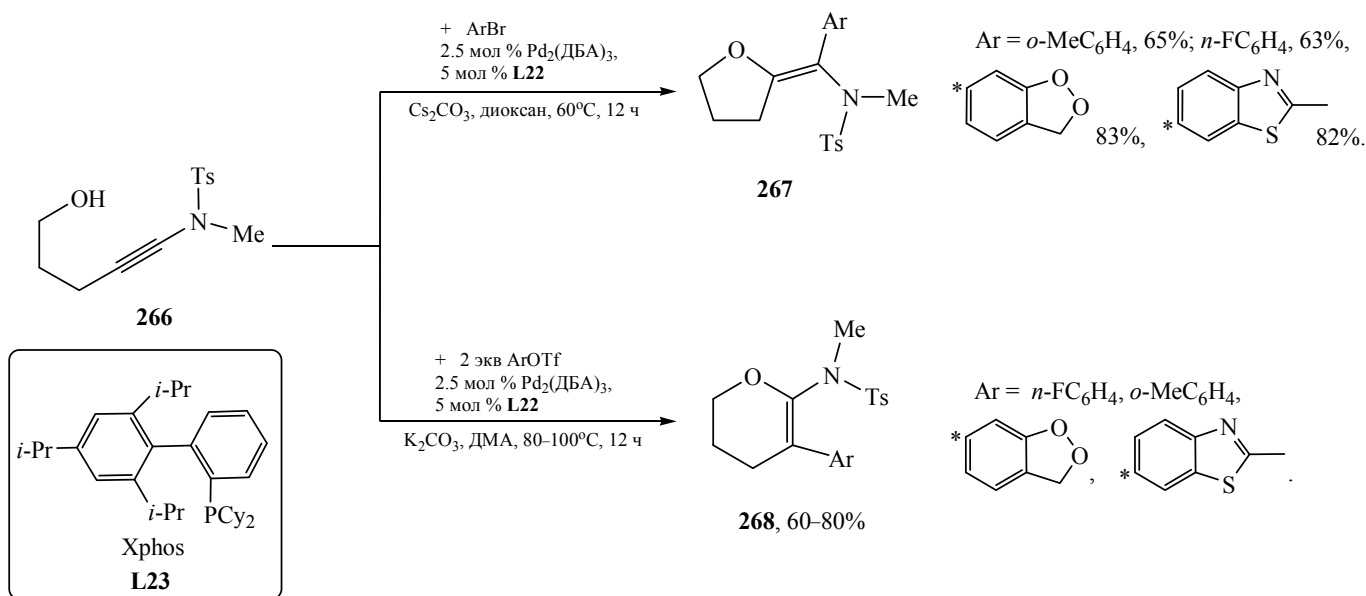


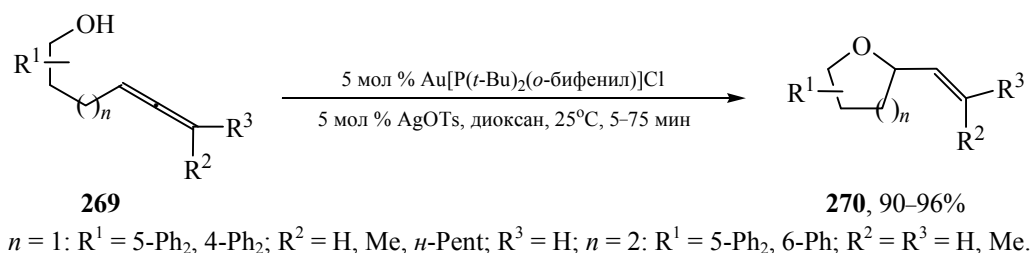
Схема 78.



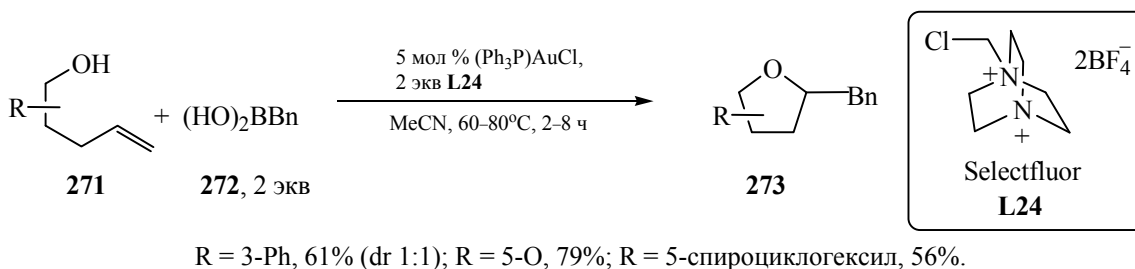
## Схема 79.



## Схема 80.



## Схема 81.



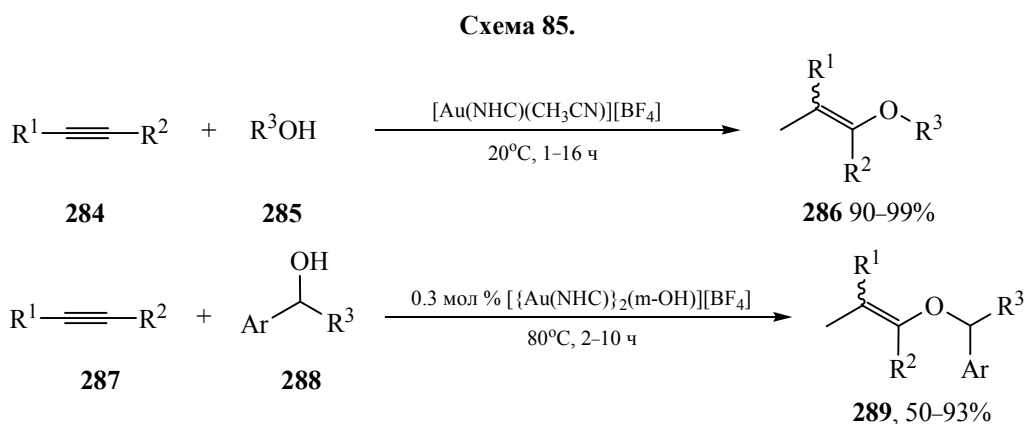
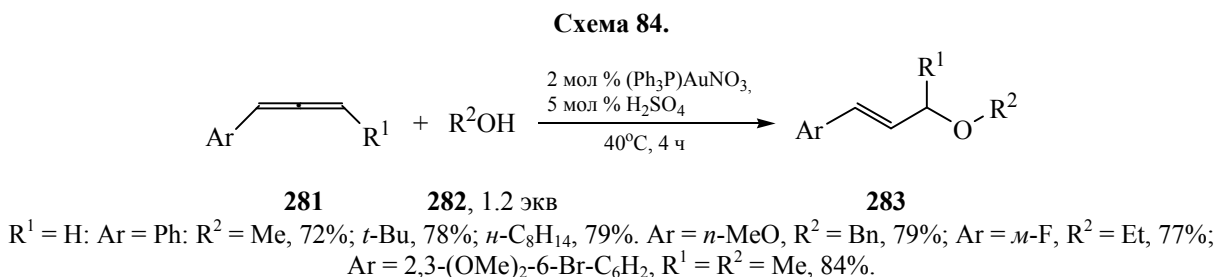
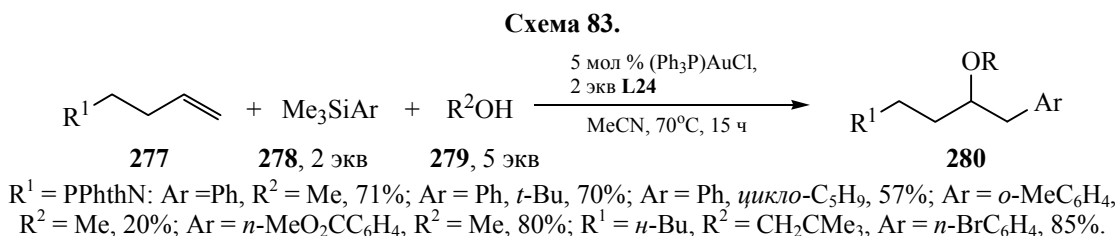
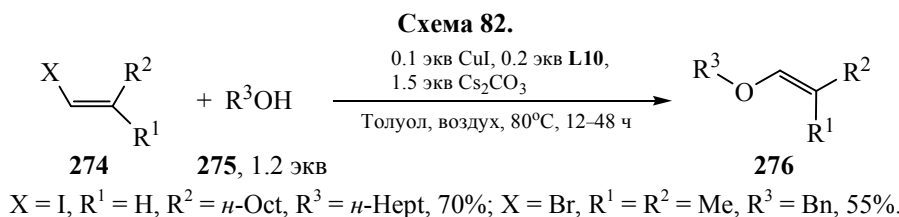
Комплекс золота  $\text{Au[P}(t\text{-Bu})_2(\text{o-бифенил})\text{]Cl}$  катализирует внутримолекулярное гидроксильное по одной из двух двойных связей в молекулах алленовых спиртов **269** с образованием соответствующих циклических эфиров **270** с высоким выходами (схема 80) [99].

Бензилзамещенные тетрагидрофураны **273** образуются по реакции ненасыщенных спиртов **271** с  $\text{VnB(OH)}_2$  **272** под действием комплекса  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$  (схема 81) [100].

Соединения меди в присутствии окислителя – кислорода воздуха катализируют алкоксилирова-

ние олефинов **274** спиртами **275** с образованием виниловых эфиров **276** (схема 82) [101].

В отличие от соединений меди комплекс золота  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$  катализирует гидроалкоксиарилрование алкенов **277** арилсиланами **278** и спиртами **279** (схема 83). Реакция проходит в присутствии Selectfluor **L24**, который способствует переходу  $\text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(III)}$  и одновременно является донором арильного заместителя, а также фторид-аниона для активации силана, тем самым устраняя необходимость добавления эквимолекулярного количества основания [102].



**286**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = Me, *i*-Pr, *n*-Bu; **289**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, Ar = Ph, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>3</sup> = Me, *i*-Pr, CF<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>Me, CN, Ph, Ar = Ph, R<sup>3</sup> = Me: R<sup>1</sup> = H, NO<sub>2</sub>, Cl; R<sup>2</sup> = H, OMe, Cl.

Гидроалкоксилирование алленов **281** спиртами **282** с образованием алкилаллиловых эфиров **283** протекает гладко в присутствии каталитических количеств (Ph<sub>3</sub>P)AuNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (схема 84) [103].

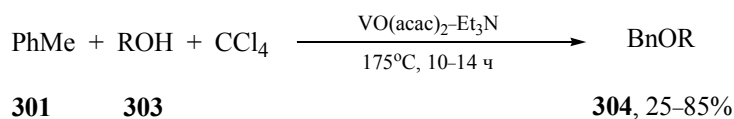
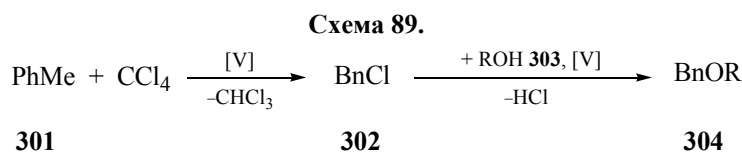
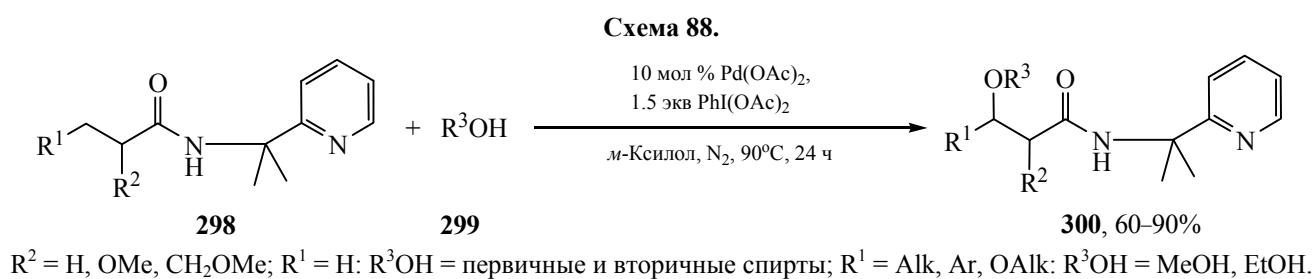
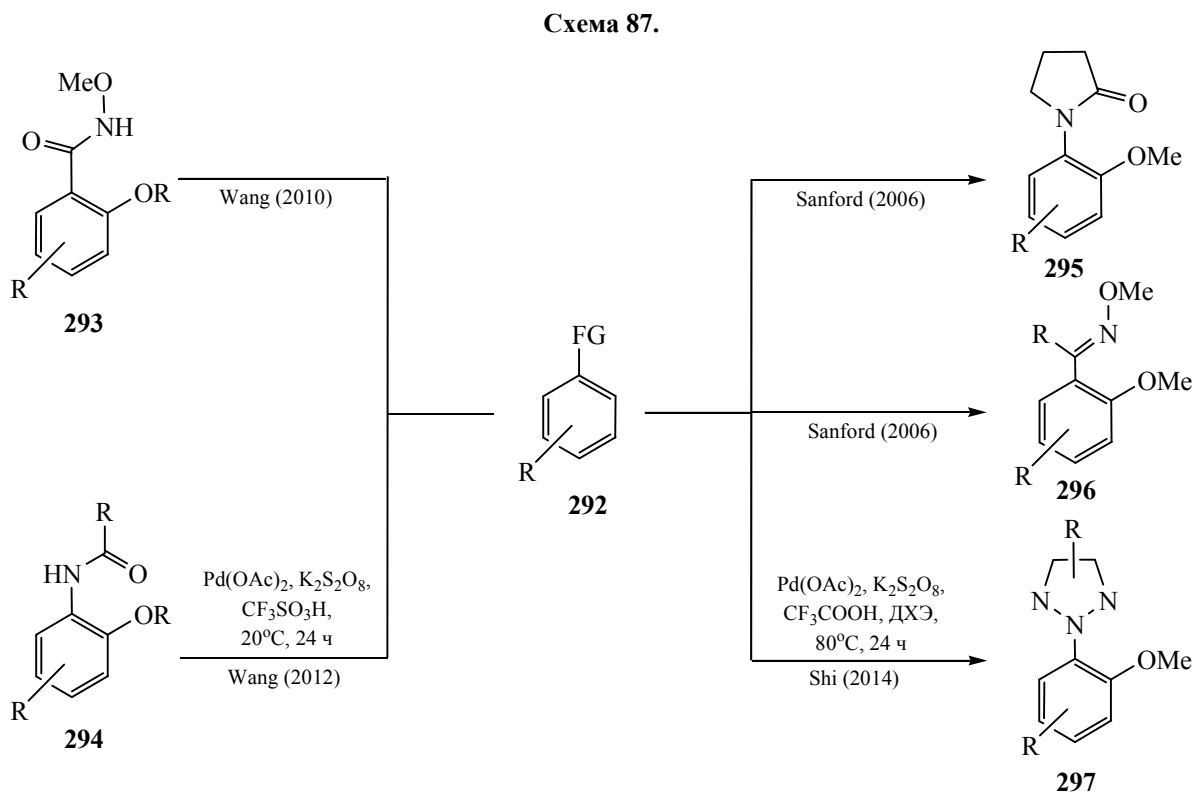
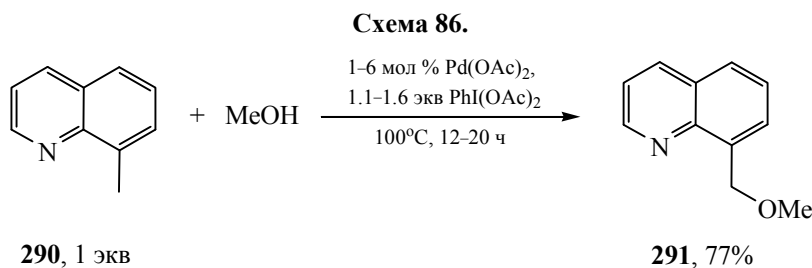
Комплекс золота [Au(NHC)(CH<sub>3</sub>CN)]·[BF<sub>4</sub>] катализирует образование виниловых эфиров **286**, **289** путем присоединения спиртов **285**, **288** к алкинам **284**, **287** (схема 85) [104].

В присутствии катализатора Pd(OAc)<sub>2</sub> и окислителя PhI(OAc)<sub>2</sub> 8-метилхинолин **290** реагирует с метанолом по метильной группе, давая соответствующий эфир **291** с выходом 77% (схема 86) [105].

Описано алкоксилирование производных бензола **292** под действием Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии окислителя [106–109]. Реакция проходит региоселективно в *орто*-положение по отношению к функциональной группе (FG-функциональная группа) (схема 87).

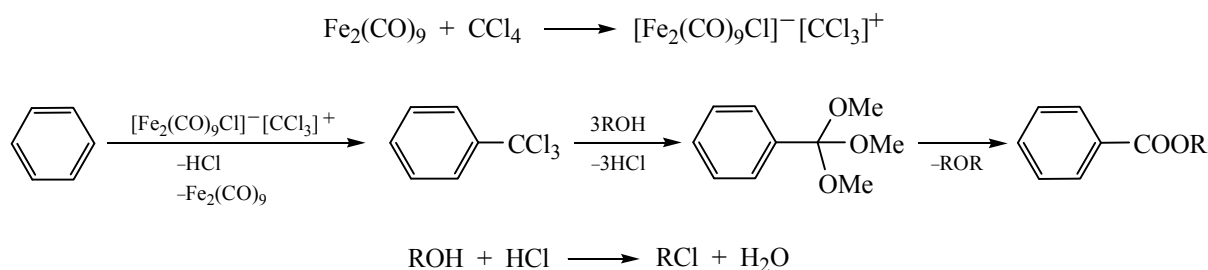
Аналогичная реакция может проходить по связи C<sub>sp3</sub>-H (схема 88) [110].

В работах [111, 112] предложен оригинальный метод синтеза бензилалкиловых эфиров **304** реакцией толуола **301** со спиртами **303** в среде CCl<sub>4</sub> под действием VO(acac)<sub>2</sub>, активированного



R = Et, Pr, *i*-Pr, Bu, Pent, Hex, Hept, Oct, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, *cyclo*-Pent, Cy.

Схема 90.



$\text{Et}_3\text{N}$  ( $[\text{VO}(\text{acac})_2]:[\text{Et}_3\text{N}]:[\text{толуол}]:[\text{РОН}]:[\text{CCl}_4] = 1:5:100:400\text{--}1600:100$ ) с выходом 25–85% (схема 89).

С учетом обнаружения в реакционной массе бензилхлорида **427** и хлороформа, авторы полагают, что реакция проходит в две стадии: вначале толуол **424** хлорируется четыреххлористым углеродом под действием  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , давая бензилхлорид **427**, который на конечной стадии претерпевают алкохолиз.

В серии работ [113–124], посвященных синтезу сложных эфиров ароматических и гетероароматических кислот, отмечено образование простых эфиров в качестве сопутствующих продуктов реакции (схема 90).

### ВЫВОДЫ

Рассмотренные в обзоре материалы свидетельствуют о значительных успехах в области синтеза простых эфиров, что обусловлено применением в качестве катализаторов комплексов переходных металлов взамен кислот Бренстеда и Льюиса. Преимуществами металлокомплексных катализаторов являются: низкий расход, высокий выход эфиров, возможность проведения реакции хиральном варианте, расширение ассортимента субстратов-прекурсоров простых эфиров (спирты, диолы, ненасыщенные спирты, алкены, гидроксисалкены, галогенпроизводные, фенолы), уменьшение отходов и отсутствие коррозии.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-020155 p\_a) и в рамках государственного задания РФ рег. № АААА-А19-119022290009-3.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева И.А., Толстых Л.И. *Основы технологии нефтехимического синтеза и производства присадок*. М.: ГАНГ, **1996**. 116.
2. *Hydrocarbon Chemistry*. Eds G.A. Olah, Á. Molnár. **2003**. N.-Y. J. Wiley & Sons Inc., 1–25.
3. Green T.W., Wuts P.G.M. *Protective Groups in Organic Synthesis*. N.-Y. J. Wiley & Sons Inc., **1999**, 23.
4. McCloskey C. M. *Adv. Carbohydr. Chem.* **1957**, *12*, 137. doi 10.1016/S0096-5332(08)60207-6
5. Kasprzycka A., Ptaszek-Budniok A., Szeja W. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2276. doi 10.1080/00397911.2014.894526
6. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. *Organometallics*. **2005**, *24*, 2819. doi 10.1021/om049040s
7. Zhu Z., Espenson J.H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 324. doi 10.1021/jo951613a
8. Bikard Y., Mezaache R., Weibel J.-M., Benkouider A., Sirlin C., Pale P. *Tetrahedron*. **2008**, *64*, 10224. doi 10.1016/j.tet.2008.08.026
9. Bikard Y., Weibel J. M., Blanc A., Pale P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8895. doi 10.1016/j.tetlet.2007.10.045
10. Yadav J.S., Bhunia D.C., Krishna K. V., Srihari P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8306. doi 10.1016/j.tetlet.2007.09.140
11. Sherry B.D., Radisevich A.T., Toste F.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6076. doi 10.1021/ja0343050
12. Kuninobu Y., Ueda H., Takai K. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 878. doi 10.1246/cl.2008.878
13. Cuenca A.B., Mancha G., Asensio G., Medio-Simon M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1518. doi 10.1002/chem.200701134
14. Jiang X., London E.K., Morris D.J., Clarkson G.J., Wills M. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 9828. doi 10.1016/j.tet.2010.10.068
15. Georgy M., Boucard V., Debleds O., Dal Zotto C., Campagne J.M. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 1758. doi 10.1016/j.tet.2008.12.051
16. Veenboer R.M. P., Nolan S.P. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3819. doi 10.1039/c5gc00684h
17. Kim J., Lee D.-H., Kalutharage N., Yi C. S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3881. doi 10.1021/cs5012537

18. Miller K. J., Abu-Omar M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1294. doi 10.1002/ejoc.200390185
19. Biswas S., Samec J.S.M. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 974. doi 10.1002/asia.201201178
20. Zhan Z.-P., Yu J.-L., Cui Y.-Y., Yang R.-F., Yang W.-Z., Li J.-P., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8298. doi 10.1021/jo061234p
21. Salehi F., Iranpoor N., Behbahani F.K. *Tetrahedron.* **1998**, 54, 943. doi 10.1016/S0040-4020(97)10350-7
22. Namboodiri V.V., Varma R.S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4593. doi 10.1016/S0040-4039(02)00890-0
23. Sharma G.V.M., Prasad T.R., Mahalingam A.K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 759. doi 10.1016/S0040-4039(00)02108-0
24. Moghadam B.N., Akhlaghinia B., Rezazadeh S. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 1487. doi 10.1007/s11164-015-2098-y
25. Mezaache R., Dembelé Y.A., Bikard Y., Weibel J.M., Blanc A., Pale P. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7322. doi 10.1016/j.tetlet.2009.10.053
26. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2012**, 48, 1192. [Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Gimaletdinova L.I., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 1191.] doi 10.1134/S1070428012090072
27. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И. Байгузина А.Р., Расулев Т.В. Пат. 2433991 (2011). РФ. С.А. **2011**, 155, 656550
28. Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И., Хуснутдинов Р.И. *ЖОрХ.* **2018**, 54, 1140. [Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Gimaletdinova L.I., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 1148.] doi 10.1134/S1070428018080055
29. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И. Пат. 2536486 (2014). РФ. С.А. **2014**, 162, 106729
30. Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Mukminov R.R., Gimaletdinova L.I., Dzhemilev U.M. *Arkivoc.* **2014**, iv, 342. doi 10.3998/ark.5550190.p008.393
31. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И., Мукминов Р.Р., Гималетдинова Л.И., Литвинчук В.Е. Джемилев У.М. Пат. 2582620 (2016). РФ. С.А. **2016**, 164, 483519.
32. Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И., Хуснутдинов Р.И. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 1804. [Bayguzina A.R., Gimaletdinova L. I., Khusnutdinov R.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 1840.] doi 10.1134/S1070428017120090
33. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И. Пат. 2644163 (2018). РФ. С.А. **2018**, 168, 254843.
34. Kraatz U. *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3095. doi 10.1002/cber.19731060941
35. Schlummer B., Scholz U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1599. doi 10.1002/adsc.200404216
36. Burgos C.H., Barder T.E., Huang X., Buchwald S.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4321.
37. Gowrisankar S., Sergeev A.G., Anbarasan P., Spannenberg A., Neumann H., Beller M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11592. doi 10.1021/ja103248d
38. Akkoça M., Gürbüza N., Çetinkayab E., Özdemir I. *Synlett.* **2008**, 1781. doi 10.1055/s-2008-1078548
39. Cheung C.W., Buchwald S.L. *Org. Lett.* **2013**, 15, 3966. doi 10.1021/ol401796v
40. Parrish C.A., Buchwald S.L. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2498. doi 10.1021/jo001426z
41. Anderson K.W., Ikawa T., Tundel R.E., Buchwald S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10694. doi 10.1021/ja0639719
42. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маликов А.И. Пат. 2145593 (1998). РФ. С.А. **2001**, 135, 210774.
43. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маликов А.И., Джемилев У.М. *Нефтехимия.* **2000**, 40, 458. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Malikov A.I., Dzhemilev U.M. *Pet. Chem.* **2000**, 40, 419.]
44. Iwanami K., Seo H., Tobita Y., Oriyama T. *Synthesis.* **2005**, 183. doi 10.1055/s-2004-834942
45. Evano G., Blanchard N., Toumi M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3054. doi 10.1021/cr8002505
46. Miao T., Wang L. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 95. doi 10.1016/j.tetlet.2006.11.001
47. Huang J., Chen Y., Chan J., Ronk M.L., Larsen R.D., Faul M.M. *Synlett.* **2011**, 1419. doi 10.1055/s-0030-1260761
48. Chang J.W.W., Chee S., Mak S., Buranaprasertsuk P., Chavasiri W., Chan P.W.H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2018. doi 10.1016/j.tetlet.2008.01.062
49. Altman R.A., Shafir A., Lichtor P.A., Buchwald S.L. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 284. doi 10.1021/jo702024p
50. Hosseinzadeh R., Tajbakhsh M., Mohadjerani M., Alikarami M. *Synlett.* **2005**, 7, 1101. doi 10.1055/s-2005-865198
51. Zhang H., Ma D., Cao W. *Synlett.* **2007**, 243. doi 10.1055/s-2007-968010
52. Ma D., Cai Q. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3799. doi 10.1021/ol0350947
53. Chen W., Li J., Fang D., Feng C., Zhang C. *Org. Lett.* **2008**, 10, 4565. doi 10.1021/ol801730g
54. Wolter M., Nordmann G., Job G.E., Buchwald S.L. *Org. Lett.* **2002**, 4, 973. doi 10.1021/ol025548k
55. Gujadhur R., Venkataraman D. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2865. doi 10.1081/SCC-100105338
56. Gujadhur R.K., Bates C.G., Venkataraman D. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4315. doi 10.1021/ol0170105
57. Chen Y.-J., Chen H.-H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5609. doi 10.1021/ol062339h

58. Naidu A.B., Raghunath O.R., Prasad D.J.C., Sekar G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1057. doi 10.1016/j.tetlet.2007.11.203
59. Buck E., Song Z.J., Tschaeen D., Dormer P.G., Volante R.P., Reider P.J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1623. doi 10.1021/ol025839t
60. Monnier F., Taillefer M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954. doi 10.1002/anie.200804497
61. Xia N., Taillefer M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6037. doi 10.1002/chem.200800436
62. Taillefer M., Xia N., Ouali A. Пат. 60818334 (2006). *США. С.А.* **2008**, *148*, 144205.
63. Cristau H.-J., Cellier P.P., Hamada S., Spindler J.-F., Taillefer M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 913. doi 10.1021/ol036290g
64. Schareina T., Zapf A., Cotte A., Muller N., Beller M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1851. doi 10.1016/j.tetlet.2008.01.036
65. Niu J., Zhou H., Li Z., Xu J., Hu S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7814. doi 10.1021/jo801002c
66. Manbeck G.F., Lipman A.J., Stockland R.A., Freidl A.L., Hasler A.F., Stone J.J., Guzei I.A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 244. doi 10.1021/jo048761y
67. Kidwai M., Mishra N.K., Bansal V., Kumar A., Mozumdar S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8883. doi 10.1016/j.tetlet.2007.10.050
68. Lipshutz B.H., Unger J.B., Taft B.R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1089. doi 10.1021/ol0700409
69. Liu Y., Zhang S. *Synlett.* **2011**, 268. doi 10.1055/s-0030-1259291
70. Kundu D., Maity P., Ranu B.C. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1040. doi 10.1021/ol500134p
71. Paul R., Ali M.A., Punniyamurthy T. *Synthesis.* **2010**, 4268. doi 10.1055/s-0030-1258965
72. Smith K., Jones D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1992**, 407. doi 10.1039/P19920000407
73. Zadnarmard R., Aghapoor K., Bolourchian M., Saidi M.R. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 4495. doi 10.1080/00397919808004511
74. Kim H.J., Kim M., Chang S. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2368. doi 10.1021/ol200603c
75. Quach T.D., Batey R.A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1381. doi 10.1021/ol034454n
76. Evans D.A., Katz J.L., West T.R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937. doi 10.1016/S0040-4039(98)00502-4
77. Sagar A.D., Tale R.H., Adude R.N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7061. doi 10.1016/S0040-4039(03)01776-3
78. Tale R.H., Patil K.M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9715. doi 10.1016/S0040-4039(02)02256-6
79. Tale R.H., Patil K.M., Dapurkar S.E. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *44*, 3427. doi 10.1016/S0040-4039(03)00035-2
80. Chan D.M.T., Monaco K.L., Wang R.-P., Winteres M.P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933. doi 10.1016/S0040-4039(98)00503-6
81. Tzschucke C.C., Murphy J.M., Hartwig J.F. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 761. doi 10.1021/ol062902w
82. Kuwano R., Kusano H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1979. doi 10.1021/ol800548t
83. Yatusmonji Y., Ishida Y., Tsubouchi A., Takeda T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4603. doi 10.1021/ol702122d
84. Zolfigol M.A., Mohammadpoor-Baltork I., Habibi D., Mirjalili B.F., Bamoniri A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8165. doi 10.1016/j.tetlet.2003.09.036
85. Iwanami K., Oriyama T. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1324. doi 10.1246/cl.2004.1324
86. Savela R., Leino R. *Synthesis.* **2015**, *47*, 1749. doi 10.1055/s-0034-1380155
87. Kalutharage N., Yi C.S. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1778. doi 10.1021/acs.orglett.5b00553
88. Goossen L.J., Linder C. *Synlett.* **2006**, 3489. doi 10.1055/s-2006-956484
89. Lopez F., Ohmura T., Hartwig J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3426. doi 10.1021/ja029790y
90. Leitner A., Shu C., Hartwig J.F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1093. doi 10.1021/ol050029d
91. Ammann S.E., Rice G.T., White M.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10834. doi 10.1021/ja503322e
92. Trend R.M., Ramtohil Y.K., Ferreira E.M., Stoltz B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2892. doi 10.1002/anie.200351196
93. Qian H., Han X., Widenhofer R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9536. doi 10.1021/ja0477773
94. Yang C.-G., Reich N.W., Shi Z., He C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4553. doi 10.1021/ol051065f
95. Dzudza A., Marks T.J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1523. doi 10.1021/ol8029559
96. Murayama H., Nagao K., Ohmiya H., Sawamura M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2039. doi 10.1021/acs.orglett.5b00758
97. Wolfe J.P., Rossi M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1620. doi 10.1021/ja0394838
98. Fujino D., Yorimitsu H., Osuka A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6255. doi 10.1021/ja5029028
99. Zhang Z., Liu C., Kinder R.E., Han X., Qian H., Widenhofer R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066. doi 10.1021/ja062045r
100. Zhang G., Cui L., Wang Y., Zhang L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1474. doi 10.1021/ja909555d
101. Nordmann G., Buchwald S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4978. doi 10.1021/ja034809y
102. Ball L.T., Green M., Lloyd-Jones G.C., Russel C.A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4724. doi 10.1021/ol1019162
103. Cui D.-M., Yu K.-R., Zhang C. *Synlett.* **2009**, 1103. doi 10.1055/s-0028-1088158
104. Veenboer R.M.P., Dupuy S., Nolan S.P. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1330. doi 10.1021/cs501976s

105. Dick A.R., Hull K.L., Sanford M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300. doi 10.1021/ja031543m
106. Desai L.V., Malik H.A., Sanford M.S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1141. doi 10.1021/ol0530272
107. Wang G.-W., Yuan T.-T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 476. doi 10.1021/jo902139b
108. Jiang T.-S., Wang G.-W. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9504. doi 10.1021/jo301964m
109. Shi S., Kuang C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6105. doi 10.1021/jo5008306
110. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Джемилев У.М., *Нефтехимия*. **2012**, *52*, 292. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Gallyamova L.I., Dzhemilev U.M. *Pet. Chem.* **2012**, *52*, 261.] doi 10.1134/S0965544112040044
111. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Галлямова Л.И. Пат. 2447054 (2012). РФ. *С.А.* **2012**, *156*, 505198.
112. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М. *Органические и неорганические гипогалогениты в органическом синтезе*. М.: Наука, **2016**, 277.
113. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1101. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1113.] doi 10.1134/S1070428017080012
114. Khusnutdinov R.I., Schadneva N.A., Baiguzina A.R., Lavrentieva Yu.Yu., Dzhemilev U.M., Burangulova R.Yu., Smirnov A.A. *Arkivoc.* **2004**, *xi*, 53. doi 10.3998/ark.5550190.0005.b08
115. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р., Маякова Ю.Ю., Смирнов А.А., Джемилев У.М. *Нефтехимия*. **2008**, *48*, 467. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., Mayakova Yu.Yu., Smirnov A.A., Dzhemilev U.M. *Pet. Chem.* **2008**, *48*, 471.] doi 10.1134/S0965544108060121
116. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р., Джемилев У.М. *ЖПХ*. **2009**, *82*, 346. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, *82*, 340.] doi 10.1134/S1070427209020335
117. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 1054. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., Akhmetov I.V., Gubaidullin I.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1053.] doi 10.1134/S1070428010070158
118. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 1395 [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1399.] doi 10.1134/S1070428010090228
119. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 442. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 437.] doi 10.1134/S1070428011030195
120. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р. *Изв. АН., сер. хим.* **2013**, *62*, 93. [Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 93.] doi 10.1007/s11172-013-0012-6
121. Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Denisov K.Y., Dzhemilev U.M. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 219. doi 10.1016/j.mencom.2015.05.021
122. Байгузина А.Р., Ерохина И.С., Хуснутдинов Р.И. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 361. [Baiguzina A.R., Erokhina I.S., Khusnutdinov R.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 359.] doi 10.1134/S1070428017030071
123. Байгузина А.Р., Ерохина И.С., Хуснутдинов Р.И. *ЖОХ*. **2017**, *87*, 380. [Baiguzina A.R., Erokhina I.S., Khusnutdinov R.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 389.] doi 10.1134/S1070363217030057
124. Байгузина А.Р., Тарисова Л.И., Хуснутдинов Р.И. *ЖОХ*. **2018**, *88*, 228. [Baiguzina A.R., Tarisova L.I., Khusnutdinov R.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 208.] doi 10.1134/S1070363218020056



# Metal Complex Catalysis in the Synthesis of Ethers

R. I. Khusnutdinov\* and A. R. Bayguzina

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, 450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141*

*\*e-mail: inklab4@gmail.com*

Received February 7, 2018; revised March 27, 2019; accepted April 12, 2019

The review systematizes and summarizes modern approaches to the synthesis of ethers using metal complex catalysts.

**Keywords:** metal complex catalysis, transition metal compounds, ethers, alcohols, phenols, intra- and intermolecular dehydration, Buchwald–Hartwig cross coupling, Ullmann ether synthesis, Chan–Lam coupling