

ДИЗАЙН ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ АРИЛИМИННОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: XIX.¹ СИНТЕЗ N-(4-АЛЛИЛОКСИ-2,3,5,6- ТЕТРАФТОРФЕНИЛ)САЛИЦИЛАЛЬДИМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ДИХЛОРИДОМ ТИТАНА(IV)

© 2022 г. И. В. Олейник^а, И. И. Олейник^{а,*}

^а Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 5 мая 2022 г.
После доработки 9 июня 2022 г.
Принято к печати 13 июня 2022 г.

При взаимодействии 3- и 3,5-замещенных салициловых альдегидов, содержащих в положении 3 трет-бутильную или 2-фенилпропан-2-ильную группы, с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином в толуоле в присутствии *para*-толуолсульфокислоты получен ряд соответствующих (N-арил)салицилальдиминов, образующих при взаимодействии с $\text{TiCl}_2(\text{OPr-}i)_2$ комплексы дихлорида титана(IV) L_2TiCl_2 .

Ключевые слова: салициловые альдегиды, 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин, салицилальдарилимины, комплексы дихлорида титана(IV)

DOI: 10.31857/S00444460X22080133, **EDN:** IPUKVG

Промышленное производство сверхвысокомолекулярного полиэтилена (линейный полиэтилен с молекулярной массой выше 10^6 Да) осуществляется полимеризацией этилена на гетерогенных мультицентровых катализаторах Циглера–Натта или на титан-магниевых катализаторах, оптимум производительности которых находится при повышенной температуре [2–4]. Промышленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен характеризуется высокой степенью взаимного переплетения макромолекул.

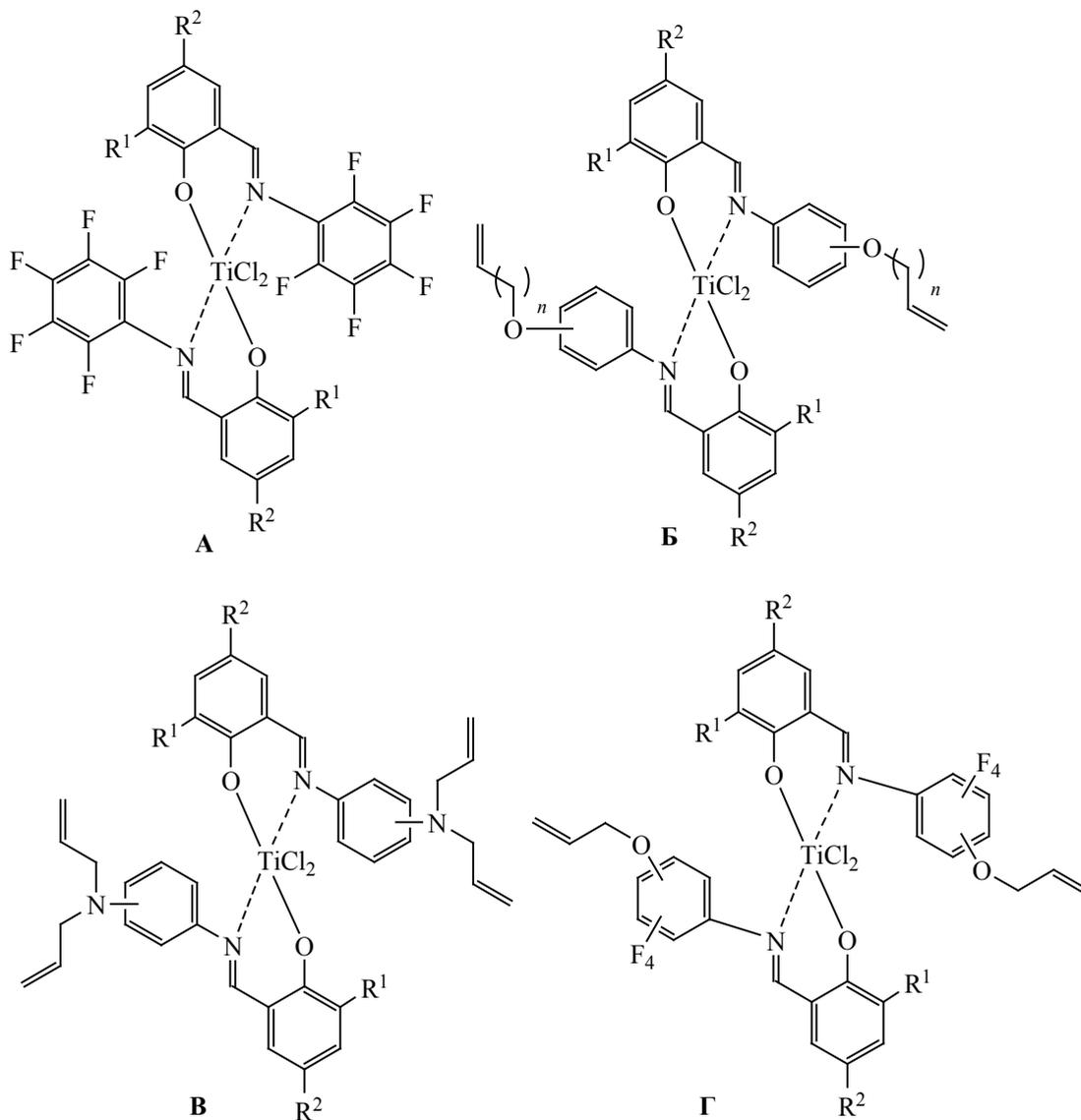
При полимеризации этилена в присутствии гомогенных катализаторов на основе салици-

лальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих пентафторфенилиминогруппу (структура А, схема 1), образуется сверхвысокомолекулярный полиэтилен с неспутанными макромолекулами, если полимеризация проводится при низкой температуре. Однако образующийся полимер сильно налипает на внутренние стенки, мешалку и терморегулирующее оборудование реактора. Налипание полимера нарушает отвод тепла и делает невозможным управление процессом полимеризации [5–8].

В серии работ показано, что салицилальдарилиминные комплексы дихлорида титана(IV), содержащие аллилокси- и диаллиламинофенилиминогруппу (структуры Б и В), в процессе полиме-

¹ Сообщение XVIII см. [1].

Схема 1.



ризации самоиммобилизируются (закрепляются) на полиэтилене и продуцируют сверхвысокомолекулярный полиэтилен с низкой степенью переплетения макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью [9]. Это обусловлено тем, что в процессе полимеризации гомогенный катализатор самопроизвольно превращается в гетерогенный, а в качестве носителя выступает растущая макромолекула полиэтилена. Удивительно, что аналоги таких комплексов, не содержащие аллилокси- или диаллиламинофенил-

иминогруппу, не способны продуцировать сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Возможность получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкой степенью переплетения макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью в условиях промышленного производства открывает перспективу разработки технологически более совершенного, экономичного и экологически чистого способа производства высокомолекулярных высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, ос-

нованного на твердотельной (без растворителя) деформационной обработке таких реакторных порошков, при которой происходит монолитизация реакторного порошка в ленту с последующей многократной вытяжкой, получившего название «метод холодного формования» [9, 10].

Дальнейшее совершенствование каталитической системы видится в использовании ещё неизвестных гибридных комплексов, получающихся введением атомов фтора в аллилоксифенилиминогруппу салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) (структура Г). Следует ожидать проявления у таких комплексов синергического эффекта – способности продуцировать сверхвысокомолекулярный полиэтилен с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах, поскольку в таких комплексах объединены структуры обоих комплексов А и Б.

В рамках систематического исследования влияния структурной модификации салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) на их активность при полимеризации этилена и свойства получающегося полиэтилена в настоящей работе описан синтез салицилальдарилиминных лигандов и комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу.

В литературе отсутствуют сведения о синтезе оснований Шиффа из 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина. Поэтому синтез рассматриваемых (N-арил)салицилальдиминов осуществляли по аналогии с работами [1, 11] взаимодействием 3- и 3,5-замещенных салициловых альдегидов **1а–п** с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином **2** (схема 2).

В отличие от нефторированных изомерных аллилоксианилинов [1, 11], реагирующих с замещенными салициловыми альдегидами в мягких условиях (кипячение в метаноле), 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин проявляет низкую реакционную способность при конденсации с замещенными салициловыми альдегидами **1а–п**. Высокой степени конверсии удается достичь при их длительном кипячении в толуоле в присутствии *l*-толуолсульфокислоты и CaSO₄. Выходы соот-

ветствующих иминов **3а–п** после очистки от побочных продуктов осмоления составляют 70–75%.

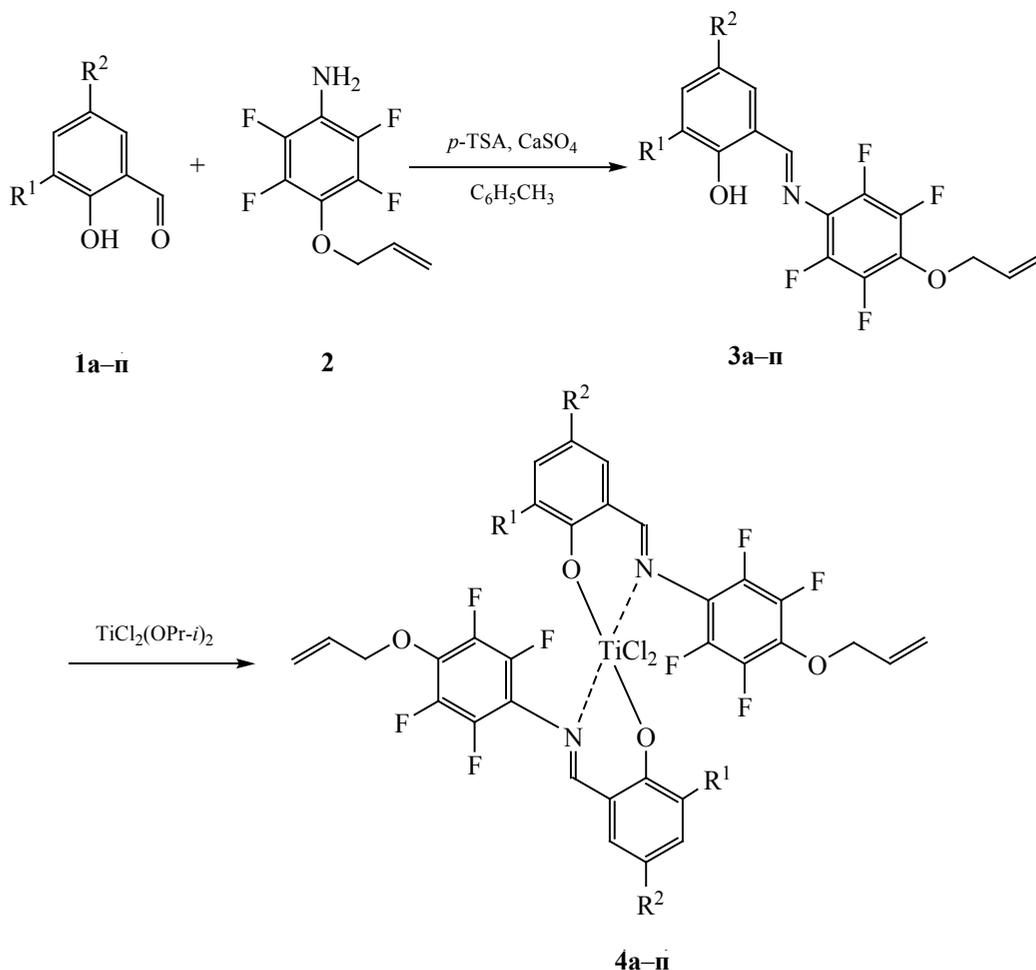
Строение салицилальдарилиминов **3а–п** установлено на основании совокупности аналитических и спектральных данных. Данные ЯМР ¹H спектроскопии позволяют предположить, что полученные основания Шиффа являются индивидуальными *E*-изомерами. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3а–п** наряду с сигналами заместителей салицилиденового фрагмента присутствуют синглеты групп N=CH в области 8.68–8.83 м. д. и синглеты групп OH в области 12.22–13.16 м. д. Аллилоксигруппа арилиминного фрагмента оснований Шиффа **3а–п** дает характерный набор сигналов, аналогичный наблюдаемому для исходного 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина **2**. В спектрах ЯМР ¹⁹F присутствуют симметричные сигналы равной интенсивности в области 4.72–5.16 и 8.15–8.88 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы атомов углерода CH₂, CH= и =CH₂ O-аллильной группы проявляются в областях 75.41–75.51, 132.00–132.18 и 120.00–120.14 м. д. соответственно, а сигналы атомов углерода иминной группы – в области 168.26–170.63 м. д.

В ИК спектрах салицилальдарилиминов **3а–п** имеется интенсивная полоса поглощения в области 1593–1614 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям связи C=N иминной группировки. В масс-спектрах феноксииминов **3а–п** присутствует интенсивный пик молекулярного иона.

Для синтеза комплексов **4а–п** был применен одностадийный метод, заключающийся во взаимодействии лиганда с диизопропоксититандихлоридом TiCl₂(OPr-*i*)₂, разработанный для получения комплексов с феноксииминными лигандами, содержащими объемные заместители [1, 11]. При действии эквимольных количеств раствора TiCl₂(OPr-*i*)₂ в толуоле на имины **3а–п** при комнатной температуре с высокими выходами образуются комплексы дихлорида титана(IV) **4а–п** (схема 2).

Состав комплексов **4а–п** подтверждается совокупностью аналитических и спектральных данных. В ИК спектрах комплексов присутствуют полосы поглощения в области 430–490 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей Ti–N, а также в области 527–592 (Ti–O) и 1595–1603 см⁻¹ (C=N).

Схема 2.



$R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Br}$ (**б**); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Cl}$ (**в**); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$ (**г**); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{OMe}$ (**д**);
 $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$ (**е**); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (**ж**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{H}$ (**з**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Br}$ (**и**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$,
 $R^2 = \text{Cl}$ (**к**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Me}$ (**л**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{OMe}$ (**м**); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = t\text{-Bu}$ (**н**); $R^1 = R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$
 (**о**); $R^1 = \text{циклогексил}$, $R^2 = \text{Cl}$ (**п**).

В спектрах ЯМР ^1H комплексов **4a-n** присутствуют близкорасположенные сигналы протонов HC=N-групп в области 8.02–8.43 м. д., что указывает на присутствие нескольких стереоизомерных форм [1] комплексов **4a-n**. Остальные протоны проявляются в виде мультиплетов из-за взаимного перекрывания соответствующих сигналов стереоформ комплексов. Сигналы OH-групп, наблюдаемые в спектрах исходных иминов **3a-n**, отсутствуют.

Таким образом, впервые синтезированы основания Шиффа, содержащие 4-аллилокси-2,3,5,6-

тетрафторфенилиминогруппу, и соответствующие им (N-арил)салицилальдиминные комплексы дихлорида титана(IV). Рассматриваемые комплексы могут использоваться в каталитических системах полимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аналитические и спектральные измерения были выполнены в Химическом исследовательском центре коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F растворов соединений в CDCl_3 регистрировали на приборах Bruker AV-300 (300.1, 75.5 и 282.4 МГц для ^1H , ^{13}C и ^{19}F , соответственно) и Bruker AV-400 (400.1 и 100.6 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно). Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определяли относительно остаточного сигнала хлороформа. В качестве внешнего стандарта для ядра ^{19}F использовали C_6F_6 . ИК спектры записаны на спектрометре Vector 22 в таблетках KBr. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, в качестве элюента использовали хлороформ. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Euro EA 3000. Брутто-формулы полученных соединений вычисляли из масс-спектров высокого разрешения, записанных на спектрометре DFS Thermo Electron Corporation. Температуры плавления определяли на приборе Mettler Toledo FP90 в капилляре при нагревании со скоростью 1 град/мин.

Салициловые альдегиды **1a–п** получали формилированием соответствующих фенолов по методике [11]. 4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин получали из 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторнитробензола [12] по модифицированной методике [11].

4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин (**2**).

К кипящему раствору 22.57 г (100 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл этанола в атмосфере аргона при перемешивании добавляли раствор 5.02 г (20 ммоль) 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторнитробензола в 20 мл этанола. Смесь кипятили 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл воды. После добавления 150 мл насыщенного раствора карбоната натрия экстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром (4×50 мл), экстракт сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток растворяли в 10 мл CHCl_3 , подвергали флеш-хроматографии, используя силикагель 2–25 μ , элюент – CHCl_3 –гексан (1:2), собирали первую бесцветную фракцию. Выход 3.54 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 43–44°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3403 (NH_2), 3321 (NH_2), 3213, 2950 (CH), 1668, 1512, 1421, 1362, 1192, 1153, 1032, 991, 951, 737, 669, 596. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.73 уш. с (2H, NH_2), 4.54 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.25 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.4, 0.9 Гц), 5.31 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2,

1.3 Гц), 5.94–6.07 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 75.79 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 2.5 Гц), 119.52 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.49 т. т (C_F , J 14.5, 2.6 Гц), 120.14 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.01 т. т (C_F , J 13.5, 2.3 Гц), 132.64 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.87 д (2CF_{Ar} , J 238.7 Гц), 142.32 д (2CF_{Ar} , J 244.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –1.1 м (2F), 3.33 м (2F). Масс-спектр, m/z : 221.0457 [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_4\text{NO}$: 221.0458).

Общая методика синтеза салицилальдариминов **3a–п.** Смесь 1.5 ммоль альдегида **1a–п**, 0.348 г (1.575 ммоль) 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина, 0.613 г CaSO_4 , 0.02 г *n*-толуолсульфокислоты и 20 мл безводного толуола кипятили 12–30 ч до исчезновения исходных веществ по ТСХ. Осадок отфильтровывали, промывали дихлорметаном (2×5 мл). Фильтрат упаривали, остаток хроматографировали, используя силикагель 2–25 μ , элюент – CHCl_3 –гексан (1:2), собирали первую ярко-желтую фракцию. Растворители отгоняли, для получения кристаллов остаток растирали с 5 мл метанола, осадок отфильтровывали, промывали 3 мл метанола и выдерживали в вакуум-эксикаторе.

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-трет-бутилфенол (3a**).** Выход 75%, т. пл. 53–54°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.45 с [9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.72 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.0 Гц), 5.39 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.1, 1.2 Гц), 5.96–6.11 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.88 т (1H $_{\text{Ar}}$, J 7.6 Гц), 7.22 д. д (1H $_{\text{Ar}}$, J 7.6, 1.4 Гц), 7.44 д. д (1H $_{\text{Ar}}$, J 7.6, 1.2 Гц), 8.83 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.09 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.17 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.85 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 75.51 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.60 (CH_{Ar}), 118.66 (C_{Ar}), 120.14 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.01 т (C_F , J 11.8 Гц), 131.34 (CH_{Ar}), 131.66 (CH_{Ar}), 132.09 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.10 т. т (C_F , J 12.7, 2.8 Гц), 137.97 (C_{Ar}), 141.07 д (2CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 141.71 д (2CF_{Ar} , J 247.7 Гц), 160.82 (C_{Ar}), 170.10 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 5.1 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.86 м (2F), 8.36 м (2F). Масс-спектр, m/z : 381.1340 [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_4\text{NO}_2$: 381.1346).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-бром-6-трет-бутилфенол (3б**).**

Выход 72%, т. пл. 83–84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.42 с [9H, C(CH₃)₃], 4.73 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.30 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.3 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.4 Гц), 5.94–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.34 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.47 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.77 с (1H, CH=N), 13.16 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.02 [C(CH₃)₃], 35.14 [C(CH₃)₃], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 110.50 (C_{Ar}), 119.97 (C_{Ar}), 120.13 (OCH₂CH=CH₂), 121.31 т (C_F, J 11.8 Гц), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 132.85 (CH_{Ar}), 134.41 (CH_{Ar}), 134.71 т. т (C_F, J 12.2, 3.0 Гц), 140.76 (C_{Ar}), 141.20 д (2CF_{Ar}, J 250.2 Гц), 141.71 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 159.86 (C_{Ar}), 168.49 т (CH=N, J 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 5.16 м (2F), 8.88 м (2F). Масс-спектр, m/z : 459.0450 [M]⁺ (вычислено для C₂₀H₁₈BrF₄NO₂: 459.0452).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-хлорфенол (Зв). Выход 75%, т. пл. 92–93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.43 с [9H, C(CH₃)₃], 4.73 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.2, 1.1 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.4 Гц), 5.96–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.20 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 7.35 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 8.78 с (1H, CH=N), 13.13 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.00 [C(CH₃)₃], 35.13 [C(CH₃)₃], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 119.33 (C_{Ar}), 120.12 (OCH₂CH=CH₂), 121.36 т (C_F, J 11.6 Гц), 123.39 (C_{Ar}), 129.73 (CH_{Ar}), 131.71 (CH_{Ar}), 132.07 (OCH₂CH=CH₂), 134.69 т. т (C_F, J 12.8, 2.9 Гц), 140.42 (C_{Ar}), 141.20 д (2CF_{Ar}, J 250.3 Гц), 141.72 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 159.42 (C_{Ar}), 168.62 т (CH=N, J 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 5.14 м (2F), 8.83 м (2F). Масс-спектр, m/z : 415.0959 [M]⁺ (вычислено для C₂₀H₁₈ClF₄NO₂: 415.0957).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метилфенол (Зг). Выход 71%, т. пл. 99–100°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1612 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.44 с [9H, C(CH₃)₃], 2.30 с (3H, CH₃), 4.72 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.8 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.1 Гц), 5.97–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.01 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 7.25 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 8.78 с (1H, CH=N), 12.88 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.44 (CH₃), 29.18 [C(CH₃)₃], 34.71 [C(CH₃)₃], 75.50 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 118.33 (C_{Ar}),

120.08 (OCH₂CH=CH₂), 122.11 т (C_F, J 11.8 Гц), 127.39 (C_{Ar}), 130.92 (CH_{Ar}), 132.08 (OCH₂CH=CH₂), 132.92 (CH_{Ar}), 134.00 т. т (C_F, J 12.8, 2.8 Гц), 137.70 (C_{Ar}), 141.04 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.69 д (2CF_{Ar}, J 247.1 Гц), 158.67 (C_{Ar}), 170.03 т (CH=N, J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.78 м (2F), 8.28 м (2F). Масс-спектр, m/z : 395.1508 [M]⁺ (вычислено для C₂₁H₂₁F₄NO₂: 395.1503).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метоксифенол (Зд). Выход 73%, т. пл. 103–104°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.43 с [9H, C(CH₃)₃], 3.79 с (3H, OCH₃), 4.72 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.9 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.3 Гц), 5.99–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 6.66 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 7.08 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 8.80 с (1H, CH=N), 12.78 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.03 [C(CH₃)₃], 34.94 [C(CH₃)₃], 55.49 (OCH₃), 75.46 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 111.71 (CH_{Ar}), 117.83 (C_{Ar}), 120.06 (OCH₂CH=CH₂), 121.03 (CH_{Ar}), 121.88 т (C_F, J 11.8 Гц), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 134.10 т. т (C_F, J 8.5, 1.9 Гц), 139.69 (C_{Ar}), 141.07 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.65 д (2CF_{Ar}, J 246.6 Гц), 151.51 (C_{Ar}), 155.59 (C_{Ar}), 169.60 т (CH=N, J 5.3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.84 м (2F), 8.43 м (2F). Масс-спектр, m/z : 411.1448 [M]⁺ (вычислено для C₂₁H₂₁F₄NO₃: 411.1452).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (Зе). Выход 70%, т. пл. 72–73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 с [9H, C(CH₃)₃], 1.45 с [9H, C(CH₃)₃], 4.71 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.0 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.2 Гц), 5.96–6.11 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.17 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.50 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.82 с (1H, CH=N), 12.90 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.32 [C(CH₃)₃], 31.29 [C(CH₃)₃], 34.10 [C(CH₃)₃], 35.07 [C(CH₃)₃], 75.51 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 117.98 (C_{Ar}), 120.02 (OCH₂CH=CH₂), 122.45 т (C_F, J 12.0 Гц), 127.36 (CH_{Ar}), 129.50 (CH_{Ar}), 132.18 (OCH₂CH=CH₂), 134.02 т. т (C_F, J 12.6, 3.0 Гц), 137.44 (C_{Ar}), 140.93 (C_{Ar}), 141.04 д (2CF_{Ar}, J 249.1 Гц), 141.77 д (2CF_{Ar}, J 247.5, 158.68 (C_{Ar}), 170.63 т (CH=N, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.:

4.76 м (2F), 8.19 м (2F). Масс-спектр, m/z : 437.1973 $[M]^+$ (вычислено для $C_{24}H_{27}F_4NO_2$: 437.1972).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-трет-бутил-4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зж). Выход 71%, т. пл. 62–63°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.38 с [9H, C(CH₃)₃], 1.67 с (6H, CH₃), 4.71 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.2 Гц), 5.38 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.4 Гц), 5.96–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.06 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.13–7.27 м (5H_{Ar}), 7.29 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.75 с (1H, CH=N), 12.95 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.26 [C(CH₃)₃], 29.60 [C(CH₃)₂Ph], 34.99 [C(CH₃)₃], 42.37 [C(CH₃)₂Ph], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 2.8 Гц), 117.94 (C_{Ar}), 120.03 (OCH₂CH=CH₂), 122.36 т (C_F, J 11.9 Гц), 125.63 (CH_{Ar}), 126.60 (2CH_{Ar}), 127.96 (2CH_{Ar}), 128.84 (CH_{Ar}), 131.06 (CH_{Ar}), 132.16 (OCH₂CH=CH₂), 134.05 т. т (C_F, J 13.5, 2.6 Гц), 137.49 (C_{Ar}), 140.59 (C_{Ar}), 141.01 д (2CF_{Ar}, J 249.8 Гц), 141.75 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 150.23 (C_{Ar}), 158.85 (C_{Ar}), 170.56 т (CH=N, J 4.7 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 4.80 м (2F), 8.22 м (2F). Масс-спектр, m/z : 499.2132 $[M]^+$ (вычислено для $C_{29}H_{29}F_4NO_2$: 499.2129).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зз). Выход 70%, т. пл. 74–75°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.76 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.30 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.9 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.2 Гц), 5.95–6.09 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 6.97 т (1H_{Ar}, J 7.7 Гц), 7.11–7.28 м (5H_{Ar}), 7.29 д (1H_{Ar}, J 1.3 Гц), 7.61 д. д (1H_{Ar}, J 7.7, 1.3 Гц), 8.75 с (1H, CH=N), 12.59 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.21 [C(CH₃)₂Ph], 41.94 [C(CH₃)₂Ph], 75.43 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 118.40 (CH_{Ar}), 118.78 (C_{Ar}), 120.14 (OCH₂CH=CH₂), 122.08 т (C_F, J 12.0 Гц), 125.10 (CH_{Ar}), 125.49 (2CH_{Ar}), 127.71 (2CH_{Ar}), 131.70 (CH_{Ar}), 131.93 (CH_{Ar}), 132.01 (OCH₂CH=CH₂), 133.97 т. т (C_F, J 13.1, 1.8 Гц), 137.36 (C_{Ar}), 140.76 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.60 д (2CF_{Ar}, J 247.3 Гц), 150.01 (C_{Ar}), 160.04 (C_{Ar}), 169.88 т (CH=N, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 4.83 м (2F), 8.35 м (2F). Масс-спектр, m/z : 443.1505 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{21}F_4NO_2$: 443.1503).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-бром-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зи). Выход 72%, т. пл. 67–68°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1593 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.73 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.2 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.4 Гц), 5.93–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.11–7.28 м (5H_{Ar}), 7.40 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.68 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.68 с (1H, CH=N), 12.64 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.09 [C(CH₃)₂Ph], 42.17 [C(CH₃)₂Ph], 75.43 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.0 Гц), 110.33 (C_{Ar}), 120.09 (OCH₂CH=CH₂), 120.16 (C_{Ar}), 121.36 т (C_F, J 11.8 Гц), 125.34 (CH_{Ar}), 125.47 (2CH_{Ar}), 127.83 (2CH_{Ar}), 132.00 (OCH₂CH=CH₂), 133.31 (CH_{Ar}), 134.58 (CH_{Ar}), 140.15 (C_{Ar}), 140.97 д (2CF_{Ar}, J 250.7 Гц), 141.61 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 149.17 (C_{Ar}), 159.13 (C_{Ar}), 168.26 т (CH=N, J 5.1 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 5.12 м (2F), 8.85 м (2F). Масс-спектр, m/z : 521.0603 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{20}BrF_4NO_2$: 521.0608).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)-4-хлорфенол (Зк). Выход 75%, т. пл. 62–63°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.74 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.1 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.3 Гц), 5.94–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.12–7.25 м (5H_{Ar}), 7.26 д (1H_{Ar}, J 2.6 Гц), 7.55 д (1H_{Ar}, J 2.6 Гц), 8.69 с (1H, CH=N), 12.61 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.08 [C(CH₃)₂Ph], 42.18 [C(CH₃)₂Ph], 75.44 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 119.51 (C_{Ar}), 120.10 (OCH₂CH=CH₂), 121.42 т (C_F, J 11.6 Гц), 123.29 (C_{Ar}), 125.35 (CH_{Ar}), 125.48 (2CH_{Ar}), 127.84 (2CH_{Ar}), 130.20 (CH_{Ar}), 131.93 (CH_{Ar}), 132.02 (OCH₂CH=CH₂), 134.59 т. т (C_F, J 12.5, 2.5 Гц), 139.81 (C_{Ar}), 140.96 д (2CF_{Ar}, J 250.6 Гц), 141.63 д (2CF_{Ar}, J 247.3 Гц), 149.18 (C_{Ar}), 158.70 (C_{Ar}), 168.40 т (CH=N, J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 5.10 м (2F), 8.81 м (2F). Масс-спектр, m/z : 477.1108 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{20}ClF_4NO_2$: 477.1113).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-метил-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зл). Выход 71%, т. пл. 100–101°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.74 с (6H, CH₃), 2.36 с (3H, CH₃), 4.68 д (2H,

$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.1 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 0.8 Гц), 5.36 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.2 Гц), 5.94–6.08 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.06 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 7.09–7.25 м (5H_{Ar}), 7.41 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 8.69 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.35 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.54 (CH_3), 29.18 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 41.93 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.45 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.56 (C_{Ar}), 120.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.34 т (C_{F} , J 12.1 Гц), 125.08 (CH_{Ar}), 125.55 (2 CH_{Ar}), 127.27 (C_{Ar}), 127.72 (2 CH_{Ar}), 131.36 (CH_{Ar}), 132.11 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.22 (CH_{Ar}), 133.97 т. т (C_{F} , J 12.8, 2.9 Гц), 137.22 (C_{Ar}), 140.86 д (2 CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 141.66 д (2 CF_{Ar} , J 247.8 Гц), 150.14 (C_{Ar}), 158.01 (C_{Ar}), 169.90 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.73 м (2F), 8.24 м (2F). Масс-спектр, m/z : 457.1658 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{NO}_2$: 457.1659).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-метокси-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3м). Выход 73%, т. пл. 102–103°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.75 с (6H, CH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 4.69 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.0 Гц), 5.37 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.3 Гц), 5.95–6.08 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.72 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 7.11–7.27 м (6H_{Ar}), 8.72 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.22 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.13 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.01 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 55.58 (OCH_3), 75.41 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.1 Гц), 112.15 (CH_{Ar}), 118.01 (C_{Ar}), 120.10 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.39 (CH_{Ar}), 122.04 т (C_{F} , J 11.8 Гц), 125.15 (CH_{Ar}), 125.45 (2 CH_{Ar}), 127.72 (2 CH_{Ar}), 132.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.95 т. т (C_{F} , J 12.6, 2.3 Гц), 139.01 (C_{Ar}), 140.79 д (2 CF_{Ar} , J 250.1 Гц), 141.58 д (2 CF_{Ar} , J 246.8 Гц), 149.69 (C_{Ar}), 151.42 (C_{Ar}), 154.82 (C_{Ar}), 169.50 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.9 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.77 м (2F), 8.39 м (2F). Масс-спектр, m/z : 473.1603 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{NO}_3$: 473.1609).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-трет-бутил-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3п). Выход 71%, т. пл. 76–77°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.36 с [9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.78 с (6H, 2 CH_3), 4.69 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.30 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.2 Гц), 5.38 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.1 Гц), 5.95–6.09 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.11–7.29 м (6H_{Ar}), 7.65 д (1H_{Ar},

J 2.1 Гц), 8.74 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.40 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.28 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 31.31 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.12 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.26 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.46 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 2.9 Гц), 118.10 (C_{Ar}), 120.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.50 т (C_{F} , J 12.1 Гц), 125.11 (CH_{Ar}), 125.61 (2 CH_{Ar}), 127.72 (3 CH_{Ar}), 129.88 (CH_{Ar}), 132.13 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.93 т. т (C_{F} , J 13.5, 2.5 Гц), 136.87 (C_{Ar}), 140.80 д (2 CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 140.82 (C_{Ar}), 141.68 д (2 CF_{Ar} , J 247.3 Гц), 150.19 (C_{Ar}), 158.00 (C_{Ar}), 170.42 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.72 м (2F), 8.15 м (2F). Масс-спектр, m/z : 499.2130 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{NO}_2$: 499.2129).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4,6-ди(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3о). Выход 74%, т. пл. 107–108°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1614 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.67 с (6H, CH_3), 1.71 с (6H, 2 CH_3), 4.68 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.3 Гц), 5.36 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.4 Гц), 5.94–6.07 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.13 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.15–7.33 м (10H_{Ar}), 7.44 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.68 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.45 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.19 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 30.73 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.14 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.39 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.44 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.04 (C_{Ar}), 120.05 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.39 т (C_{F} , J 12.3 Гц), 125.09 (CH_{Ar}), 125.55 (2 CH_{Ar}), 125.69 (CH_{Ar}), 126.58 (2 CH_{Ar}), 127.71 (2 CH_{Ar}), 128.00 (2 CH_{Ar}), 129.09 (CH_{Ar}), 131.52 (CH_{Ar}), 132.11 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.95 т. т (C_{F} , J 12.6, 2.8 Гц), 136.91 (C_{Ar}), 140.49 (C_{Ar}), 140.78 д (2 CF_{Ar} , J 249.3 Гц), 141.66 д (2 CF_{Ar} , J 247.3 Гц), 150.02 (C_{Ar}), 150.22 (C_{Ar}), 158.17 (C_{Ar}), 170.31 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.77 м (2F), 8.20 м (2F). Масс-спектр, m/z : 561.2289 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{F}_4\text{NO}_2$: 561.2285).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-хлор-6-циклогексилфенол (3п). Выход 72%, т. пл. 112–113°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21–1.40 м и 1.70–1.94 м (10H, CH_2 -циклогексил), 2.99–3.10 м (1H, CH -циклогексил), 4.73 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.32 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.1 Гц), 5.39 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.3 Гц), 5.96–6.10 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.18 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 7.27 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 8.78 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.81 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} ,

м. д.: 26.18 (CH₂-циклогексил), 26.75 (2CH₂-циклогексил), 32.67 (2CH₂-циклогексил), 36.48 (CH-циклогексил), 75.47 т (OCH₂CH=CH₂, *J* 3.3 Гц), 118.93 (C_{Ar}), 120.05 (OCH₂CH=CH₂), 121.36 т (C_F, *J* 11.6 Гц), 123.85 (C_{Ar}), 129.03 (CH_{Ar}), 131.52 (CH_{Ar}), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 134.73 т. т (C_F, *J* 12.8, 2.8 Гц), 138.46 (C_{Ar}), 141.21 д (2CF_{Ar}, *J* 250.2 Гц), 141.69 д (2CF_{Ar}, *J* 247.3 Гц), 157.47 (C_{Ar}), 168.31 т (CH=N, *J* 5.6 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F, м. д.: 5.13 м (2F), 8.84 м (2F). Масс-спектр, *m/z*: 441.1109 [*M*]⁺ (вычислено для C₂₂H₂₀ClF₄N₂O₂: 441.1101).

Общая методика синтеза комплексов 4а–п. Смесь 1 ммоль лиганда **3а–п**, 10 мл абсолютного хлористого метилена, 4.25 г толуольного раствора, содержащего 0.118 г (0.5 ммоль) TiCl₂(OP*r*-*i*)₂ перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона 24 ч. Растворитель из образовавшегося темно-красного раствора отгоняли в вакууме, остаток промывали на фильтре гексаном (2×2 мл), выдерживали 1 ч в вакууме масляного насоса при 95°C. Получали соответствующие комплексы в виде красно-коричневых порошкообразных веществ.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4а). Выход 95%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 592 (Ti–O), 449 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24–1.61 м [18H, C(CH₃)₃], 4.46–4.64 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.27–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.85–6.04 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.78–7.54 м (6H_{Ar}), 8.08–8.21 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 54.45; H 4.15; Cl 8.10; F 17.21; N 3.09. C₄₀H₃₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 54.62; H 4.13; Cl 8.06; F 17.28; N 3.18.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-бром-6-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4б). Выход 97%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1601 (C=N), 577 (Ti–O), 451 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24–1.57 м [18H, C(CH₃)₃], 4.49–4.73 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.10 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.25–7.81 м (4H_{Ar}), 8.04–8.14 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 46.22; H 3.35; Br 15.29; Cl 6.90; F 14.55; N 2.62. C₄₀H₃₄Br₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 46.31; H 3.30; Br 15.41; Cl 6.84; F 14.65; N 2.70.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-

4-хлорфенокси}титана(IV) (4в). Выход 95%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600 (C=N), 579 (Ti–O), 455 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.20–1.57 м [18H, C(CH₃)₃], 4.49–4.75 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.26–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.10 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.11–7.69 м (4H_{Ar}), 8.03–8.15 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 50.71; H 3.57; Cl 14.88; F 16.04; N 2.87. C₄₀H₃₄Cl₄F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 50.65; H 3.61; Cl 14.95; F 16.03; N 2.95.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метилфенокси}титана(IV) (4г). Выход 96%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1593 (C=N), 579 (Ti–O), 430 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.21–1.43 м [18H, C(CH₃)₃], 2.25–2.32 м (6H, CH₃), 4.47–4.60 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.28–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.06 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.01–7.39 м (4H_{Ar}), 8.02–8.13 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 55.41; H 4.39; Cl 7.70; F 16.62; N 3.07. C₄₂H₄₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 55.58; H 4.44; Cl 7.81; F 16.75; N 3.09.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метоксифенокси}титана(IV) (4д). Выход 93%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 584 (Ti–O), 473 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.31–1.45 м [18H, C(CH₃)₃], 3.73–3.78 м (6H, OCH₃), 4.46–4.55 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.28–5.40 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.03 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.54–6.66 м (2H_{Ar}), 7.08–7.17 м (2H_{Ar}), 8.08–8.17 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 53.80; H 4.36; Cl 7.50; F 16.09; N 2.93. C₄₂H₄₀Cl₂F₈N₂O₆Ti. Вычислено, %: C 53.69; H 4.29; Cl 7.55; F 16.18; N 2.98.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4,6-ди-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4е). Выход 96%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 565 (Ti–O), 467 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.28–1.46 м [36H, C(CH₃)₃], 4.46–4.55 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.23–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.04 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.08–7.22 м (2H_{Ar}), 7.49–7.61 м (2H_{Ar}), 8.09–8.21 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 58.25; H 5.37; Cl 7.10; F 15.26; N 2.89. C₄₈H₅₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 58.13; H 5.29; Cl 7.15; F 15.33; N 2.82.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-(2-фенилпропан-2-ил)фенокси}титана(IV) (4ж).

Выход 92%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N), 586 (Ti-O), 467 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18–1.37 м [18H, C(CH₃)₃], 1.65–1.68 м (12H, CH₃), 4.49–4.68 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.26–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.08 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.07–7.50 м (14H_{Ar}), 8.08–8.15 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 62.52; H 5.11; Cl 6.25; F 13.47; N 2.51. C₅₈H₅₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 62.43; H 5.06; Cl 6.36; F 13.62; N 2.51.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4з). Выход 95%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N), 527 (Ti-O), 478 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.69–1.87 м (12H, CH₃), 4.50–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.89–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.43–6.56 м (2H_{Ar}), 6.97–7.88 м (14H_{Ar}), 8.15–8.42 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 59.96; H 4.05; Cl 7.12; F 15.02; N 2.80. C₅₀H₄₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 59.83; H 4.02; Cl 7.07; F 15.14; N 2.79.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-бром-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4и). Выход 91%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N), 534 (Ti-O), 447 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.70–1.95 м (12H, CH₃), 4.51–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.41 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.44–7.68 м (14 H_{Ar}), 8.00–8.34 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 51.80; H 3.35; Br 13.50; Cl 6.03; F 12.98; N 2.35. C₅₀H₃₈Br₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 51.70; H 3.30; Br 13.76; Cl 6.11; F 13.09; N 2.41.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)-4-хлорфеноксид}титана(IV) (4к). Выход 93%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603 (C=N), 542 (Ti-O), 453 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59–1.96 м (12H, CH₃), 4.52–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.43–7.57 м (14 H_{Ar}), 8.04–8.35 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 56.04; H 3.61; Cl 13.17; F 14.20; N 2.53. C₅₀H₃₈Cl₄F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 55.99; H 3.57; Cl 13.22; F 14.17; N 2.61.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-метил-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4л). Выход 97%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 581 (Ti-O),

451 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59–1.85 м (12H, CH₃), 2.18–2.44 м (6H, CH₃), 4.52–4.71 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.45–6.60 м (2H_{Ar}), 6.89–7.70 м (12H_{Ar}), 8.08–8.34 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 60.59; H 4.36; Cl 6.76; F 14.70; N 2.60. C₅₂H₄₄Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 60.53; H 4.30; Cl 6.87; F 14.73; N 2.72.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-метокси-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4м). Выход 94%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 582 (Ti-O), 474 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.65–1.98 м (12H, CH₃), 3.81–3.89 м (6H, OCH₃), 4.52–4.71 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.48–6.85 м (6H_{Ar}), 7.29–7.54 м (8H_{Ar}), 8.12–8.37 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 58.90; H 4.24; Cl 6.55; F 14.23; N 2.58. C₅₂H₄₄Cl₂F₈N₂O₆Ti. Вычислено, %: C 58.71; H 4.17; Cl 6.67; F 14.29; N 2.63.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-трет-бутил-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4н). Выход 95%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N), 563 (Ti-O), 471 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39–1.46 м [18H, C(CH₃)₃], 1.61–1.83 м (12H, CH₃), 4.54–4.69 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.23–5.40 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.90–6.08 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.39–6.51 м (2H_{Ar}), 7.13–7.79 м (12H_{Ar}), 8.16–8.43 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 62.33; H 5.19; Cl 6.29; F 13.50; N 2.45. C₅₈H₅₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 62.43; H 5.06; Cl 6.36; F 13.62; N 2.51.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4,6-ди(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4о). Выход 96%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 542 (Ti-O), 472 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.64–1.76 м (24H, CH₃), 4.52–4.70 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.41 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.32–6.47 м (4H_{Ar}), 7.09–7.54 м (10H_{Ar}), 8.08–8.36 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 65.92; H 4.97; Cl 5.65; F 12.17; N 2.25. C₆₈H₆₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 65.86; H 4.88; Cl 5.72; F 12.26; N 2.26.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-хлор-6-циклогексилфеноксид}титана(IV) (4п). Выход 92%. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 1603 (C=N), 546 (Ti–O), 490 (Ti–N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–2.17 м (20H, CH_2 -циклогексил), 2.97–3.21 м (2H, CH -циклогексил), 4.51–4.76 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.23–5.44 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.89–6.10 м (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.10–7.40 м (4H_{Ar}), 8.04–8.19 м (2H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 52.94; H 3.92; Cl 14.08; F 15.27; N 2.87. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$. Вычислено, %: C 52.82; H 3.83; Cl 14.18; F 15.19; N 2.80.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Олейник Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2686-3889>

Олейник Иван Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-6200>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Сибирского отделения РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник И.И., Олейник И.В., Иванчѳв С.С., Толстиков Г.А. // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. С. 1581; *Oleinik I.I., Oleinik I.V., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. P. 1565. doi 10.1134/S1070428014110050
2. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 1398. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00310
3. Kurtz S.M. *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*. London: Elsevier Academic Press, 2004.
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Eds H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. New York: Wiley Interscience, 1985. Vol. 6. P. 490.
5. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111. P. 2363. doi 10.1021/cr100294r
6. Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J. // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 5558. doi 10.1021/ma200667m
7. Forte G., Ronca S. // *Int. J. Polym. Sci.* 2017. Article ID 7431419. doi 10.1155/2017/7431419
8. Smith P., Lemstra P.J. // *J. Mater. Sci.* 1980. Vol. 15. P. 505. doi 10.1007/BF02396802
9. Oleyinik I.V., Shundrina I.K., Oleyinik I.I. // *Polym. Adv. Technol.* 2020. Vol. 31. P. 1921. doi 10.1002/pat.4917
10. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Иванчева Н.И., Бакеев Н. Ф. // *Высокомолек. соед. (А)*. 2012. Т. 54. С. 1731; *Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F.* // *Polym. Sci. (A)*. 2012. Vol. 54. P. 950. doi 10.1134/S0965545X12100033
11. Олейник И.И., Олейник И.В., Зайцев Д.Е., Иванчѳв С.С., Толстиков Г.А. // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. С. 201; *Oleinik I.I., Oleinik I.V., Zaitsev D.E., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. P. 191. doi 10.1134/S1070428014020092
12. Barber A.M., Hardcastle I.R., Rowlands M.G., Nutley B.P., Marriott J.H., Jarman M. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999. Vol 9. P. 623. doi 10.1016/S0960-894X(99)00043-8

Design of Postmetallocene Catalytic Systems of Arylimine Type for Olefin Polymerization XIX. Synthesis of *N*-(4-Allyloxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)salicylaldimines and Their Complexes with Titanium(IV) Dichloride

I. V. Oleynik^a and I. I. Oleynik^{a,*}

^a*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru*

Received May 5, 2022; revised June 9, 2022; accepted June 13, 2022

The reaction of 3- and 3,5-substituted salicylic aldehydes containing *tert*-butyl or 2-phenylpropan-2-yl groups in position 3 with 4-allyloxy-2,3,5,6-tetrafluoroaniline in toluene in the presence of *para*-toluenesulfonic acid was used to obtain a series of corresponding (*N*-aryl)salicylaldimines, which form complexes of titanium(IV) dichloride L₂TiCl₂ upon interaction with TiCl₂(OPr-*i*)₂.

Keywords: salicylic aldehydes, 4-allyloxy-2,3,5,6-tetrafluoroaniline, salicylaldarylimines, titanium(IV) dichloride complexes