



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.079>

УДК 54-124:547.539.1:547.867

**Я. Л. Кобзарь, И. М. Ткаченко, О. В. Шекера,**  
член-корреспондент НАН Украины **В. В. Шевченко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

*E-mail:* valshevchenko@yandex.ru

## Синтез фторированных в ядро бис(бензоксазиновых) мономеров с 1,4-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильными центральныйми фрагментами

*Разработан способ синтеза фторированных в ядро бис(бензоксазин)содержащих мономеров с 1,4-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильными центральныйми фрагментами путем восстановительного аминирования азометинсодержащих бисфенолов с последующей конденсацией полученных соединений с параформальдегидом. Строение синтезированных бензоксазинов охарактеризовано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР и ИК спектроскопии. Полученные соединения представляют интерес как мономеры для синтеза фторированных в ядро полибензоксазинов.*

**Ключевые слова:** фторированные в ядро мономеры, бензоксазины, полибензоксазины.

Среди полибензоксазинов (ПБО) особое место занимают фторированные ПБО (ФПБО) [1]. Благодаря ряду уникальных свойств ФПБО (высокие термическая и химическая стабильность, огнестойкость, гидрофобность, низкие значения коэффициентов теплового расширения, трения, диэлектрической проницаемости, преломления и оптических потерь) в сочетании с простотой их синтеза эти полимеры являются перспективными для применения в электронике и аэрокосмической технике [1–3].

В настоящее время атомы фтора в ФПБО вводят в составе перфторированных алифатических ( $\text{CF}_3$ -группы, гекса- или тетрафторметиленовые фрагменты), алициклических (циклопентан) и фторароматических фрагментов [1, 3]. Среди фторароматических фрагментов используют как частично фторированные, так и перфторированные [1]. В первом случае используют моно-, ди- и трифторфенильные фрагменты [1, 4]. Во втором — применяют пентафторфенильный или октафторбифениленовый фрагменты [1, 5].

© Я. Л. Кобзарь, И. М. Ткаченко, О. В. Шекера, В. В. Шевченко, 2016

Отметим, что высокая хрупкость большинства ПБО, полученных отверждением бензоксазинсодержащих мономеров, является основным их недостатком [1]. Устранение хрупкости ПБО осуществляют путем повышения гибкости его полимерных цепей за счет отверждения бензоксазинсодержащих олигомерных [6, 7] и полимерных прекурсоров [8, 9] либо введением алифатических фрагментов в состав исходных бензоксазинсодержащих мономеров [1, 6]. Однако алкилсодержащие ПБО имеют относительно низкую термостабильность, а получение бензоксазинсодержащих олигомеров и полимеров затруднено сложностью их синтеза [6].

Известно, что включение в состав полимеров эфирных связей и фторированных в ядро фрагментов позволяет улучшить их механические свойства при сохранении химической и термической стабильности [10]. Однако данные о бензоксазинсодержащих мономерах, сочетающих в своем составе одновременно моно- или бифениленовые перфторароматические фрагменты и эфирные связи, отсутствуют.

В связи с вышеизложенным целью настоящего исследования является разработка способов синтеза фторированных в ядро бис(бензоксазиновых) мономеров ароматических эфиров с 4,4'-тетрафторбензол (ТФБ) или 4,4'-октафторбифенил (ОФБ) диоксифенильными центральными фрагментами как исходных мономеров для синтеза ФПБО.

**Экспериментальная часть. Материалы.** Исходные 2,2'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилилиден]}дифенол (**АБ-1**), 2,2'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилилиден]}дифенол (**АБ-2**) получали согласно [11]. Боргидрид натрия (**1**, "Sigma-Aldrich", 99%), параформальдегид (**2**, "Sigma-Aldrich", 95%) применяли без дополнительной очистки. Используемые в работе растворители были очищены общепринятыми методами [12].

*Синтез 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис-(окси-4,1-фенилениминометилен)]дифенола (ДФ-1).* Смесь 1,000 г (1,747 ммоль) азометинсодержащего мономера **АБ-1** и 0,211 г (5,59 ммоль) боргидрида натрия перемешивали в 50 мл этилового спирта при комнатной температуре в течение 10 ч. Затем реакционную массу выливали в воду и полученный порошкообразный продукт отфильтровывали, промывали горячим этиловым спиртом и сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч. Выход 0,941 г (93%). Т. пл. 201–204 °С.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 300 МГц, δ, м. д.): 9,51 (с, 2H, OH), 7,18 (д, 2H, J = 7,16 Гц, Ph), 7,03 (т, 2H, J = 7,16 Гц, Ph), 6,90 (д, 4H, J = 8,41 Гц, Ph), 6,81 (д, 2H, J = 7,47 Гц, Ph), 6,71 (т, 2H, J = 7,47 Гц, Ph), 6,56 (д, 4H, J = 8,09 Гц, Ph), 6,05 (с, 2H, NH), 4,14 (с, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 125,73 МГц, δ, м. ч.): 155,54, 148,83, 145,82, 143,54, 141,08, 130,69, 128,79, 128,01, 125,98, 123,47, 119,26, 116,74, 115,39, 113,48, 42,45.

<sup>19</sup>F ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 188,14 МГц, δ, м. д.): -154,28 (с, 4F, Ph).

ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3400–3200 (OH), 3263 (NH), 2956–2867 (CH), 1510–1492 (Ph), 1249 (C–N), 1203 (Ph–O–Ph), 1008–998 (C–F).

*Синтез 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси-4,1-фенилениминометилен)]дифенола (ДФ-2).* Смесь 1,000 г (1,388 ммоль) азометинсодержащего мономера **АБ-2** и 0,168 г (4,44 ммоль) боргидрида натрия перемешивали в 50 мл этилового спирта при комнатной температуре в течение 10 ч. После чего реакционную массу выливали в воду и экстрагировали этилацетатом. Органический слой трижды промывали водой, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Полученный продукт сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч. Выход 0,973 г (96%). Т. пл. 174–177 °С.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 300 МГц, δ, м. д.): 9,50 (с, 2H, OH), 7,19 (д, 2H, J = 7,47 Гц, Ph), 7,03 (т, 2H, J = 7,47 Гц, Ph), 6,96 (д, 4H, J = 8,71 Гц, Ph), 6,82 (д, 2H, J = 8,09 Гц, Ph),

6,72 (т, 2H,  $J = 7,47$  Гц, Ph), 6,58 (д, 4H,  $J = 8,71$  Гц, Ph), 6,05 (т, 2H,  $J = 5,60$  Гц, NH), 4,16 (д, 4H,  $J = 4,98$  Гц, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 125,73 МГц,  $\delta$ , м. ч.): 155,52, 148,20, 146,44, 145,95, 143,56, 142,93, 140,56, 138,58, 128,74, 127,99, 126,02, 119,25, 117,42, 115,38, 113,24, 101,53, 42,24.

<sup>19</sup>F ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 188,14 МГц,  $\delta$ , м. д.): -139,3 (д, 4F, Ph), -154,81 (д, 4F, Ph).

ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400–3200 (ОН), 3269 (NH), 2940–2845 (СН), 1506–1487 (Ph), 1249 (С–N), 1205 (Ph–O–Ph), 1002–983 (С–F).

*Синтез 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис-(окси-4,1-фенилен)]-бис-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазина (ФБМ-1).* Смесь 1,000 г (1,734 ммоль) соединения ДФ-1 и 0,116 г (3,47 ммоль) параформальдегида перемешивали в 50 мл хлороформа 6 ч при комнатной температуре и 24 ч при кипячении. После чего реакционную массу отфильтровывали и упаривали. Полученный продукт сушили в вакууме при 40 °С в течение 8 ч. Выход 0,990 г (95%).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 300 МГц,  $\delta$ , м. д.): 7,06–7,10 (м, 12H, Ph), 6,85 (м, 2H, Ph), 6,74 (д, 2H,  $J = 6,02$  Гц, Ph), 5,39 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 4,61 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 125,73 МГц,  $\delta$ , м. ч.): 154,36, 151,71, 144,74, 143,73, 141,08, 130,41, 128,16, 127,64, 121,59, 120,96, 119,72, 116,66, 116,48, 79,77, 49,86.

<sup>19</sup>F ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 188,14 МГц,  $\delta$ , м. д.): -154,96 (с, 4F, Ph).

ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1365 (С–N), 1201 (Ar–O–C, асимметрические колебания), 1043 (Ar–O–C, симметрические колебания), 1010–991 (С–F), 937 (N–C–O).

*Синтез 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-дил)-бис-(окси-4,1-фенилен)]-бис-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазина (ФБМ-2).*

Данный мономер синтезировали аналогично ФБМ-1, используя ДФ-2. Выход 0,950 г (92%).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 300 МГц,  $\delta$ , м. д.): 7,13 (м, 12H, Ph), 6,86 (т, 2H,  $J_1 = 8,40$  Гц,  $J_2 = 6,54$  Гц, Ph), 6,74 (д, 2H,  $J = 6,54$  Гц, Ph), 5,41 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 4,63 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 125,73 МГц,  $\delta$ , м. ч.): 154,37, 151,25, 146,13, 145,10, 143,53, 143,02, 140,49, 135,73, 128,15, 127,63, 121,57, 120,97, 119,59, 117,09, 116,69, 102,13, 79,60, 49,81.

<sup>19</sup>F ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 300 МГц,  $\delta$ , м. д.): -130,64 (с, 4F, Ph), -146,18 (с, 4F, Ph).

ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1365 см<sup>-1</sup> (С–N), 1226 см<sup>-1</sup> (Ar–O–C асимметрические колебания), 1070 см<sup>-1</sup> (Ar–O–C симметрические колебания), 1001–975 (С–F), 937 см<sup>-1</sup> (N–C–O).

*Методы исследования.* <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F ЯМР спектры сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500 и Bruker Avance II 300 на частотах 125,73, 188,14 и 300 МГц соответственно при 25 °С в ДМСО-d<sub>6</sub>. Химические сдвиги для <sup>1</sup>H ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала диметилсульфоксида в ДМСО-d<sub>6</sub> ( $\delta = 2,49$  м. д.). В качестве внутреннего стандарта для <sup>19</sup>F ЯМР спектров использовали SFCl<sub>3</sub> ( $\delta = 0$  м. д.) или ГФБ ( $\delta = -164,9$  м. д.). Химические сдвиги для <sup>13</sup>C ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала диметилсульфоксида в ДМСО-d<sub>6</sub> ( $\delta = 39,5$  м. д.). ИК спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК спектрометра с фурье-преобразованием "TENSOR 37" в области поглощения 600–4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr.

**Результаты и их обсуждение.** Широкий выбор потенциальных исходных компонентов (фенолы, амины и т. д.) обуславливает огромный спектр разнообразия бензоксазиновых мономеров различного молекулярного дизайна [1]. Монобензоксазины обычно получают конденсацией по Манниху фенольных ароматических производных, формальдегида или параформальдегида и первичных алифатических или ароматических аминов в среде

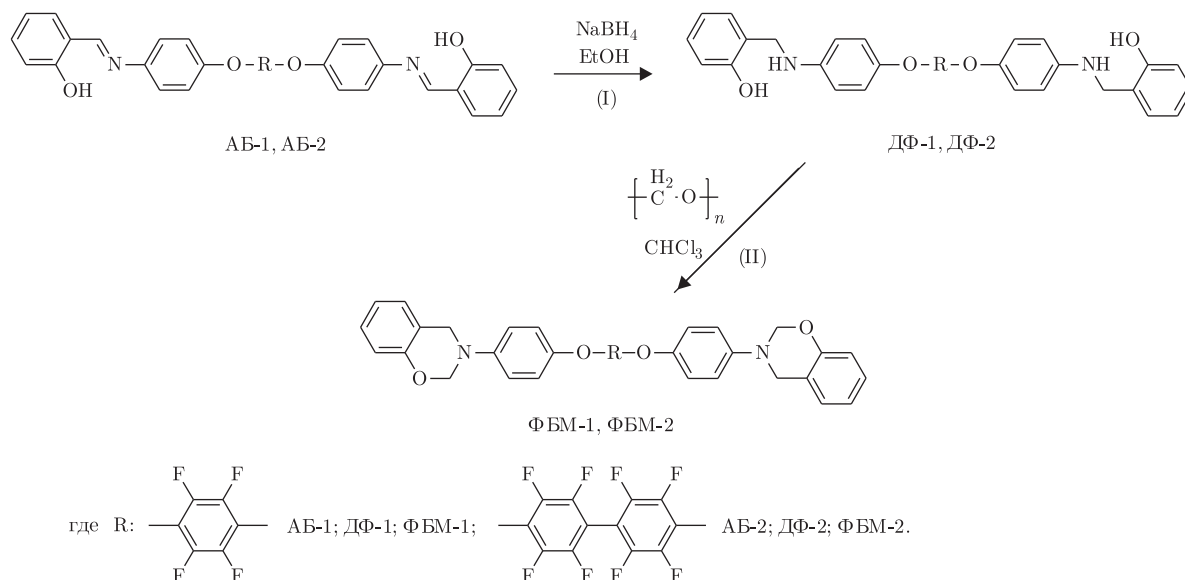


Рис. 1. Схема синтеза соединений ФБМ-1 и ФБМ-2

растворителя или без него [1]. Бифункциональные бензоксазины в зависимости от способа получения делятся на бензоксазины фенольного и аминного типа. Синтез первых осуществляют аналогично монобензоксазинам, при этом вместо фенольных ароматических производных используют бисфенолы [1, 13]. Синтез бензоксазинов аминного типа, как правило, основывается на конденсации диаминов и фенольных ароматических производных в присутствии формальдегида или параформальдегида [14]. Однако в большинстве случаев бензоксазины, полученные таким способом, характеризуются относительно низкими выходами. Это обусловлено рядом побочных реакций, таких как формирование нерастворимых триазиновых циклов, а также ди- и тримеризация конечных бензоксазинов [1].

Синтез бензоксазинов аминного типа с высокими выходами возможен за счет восстановительного аминирования азометинсодержащих бисфенолов (АБ), которые содержат гидроксильную группу в *орто*-положении относительно азометиновой группы, с последующей конденсацией восстановленных продуктов с формальдегидом или параформальдегидом [14, 15]. Отметим, что ПБО на основе бензоксазинов аминного типа характеризуются более высокими температурами стеклования, лучшими механическими и термическими свойствами в сравнении с ПБО, полученным на основе бензоксазинов фенольного типа [1]. Поэтому для синтеза фторированных в ядро бис(бензоксазиновых) мономеров аминного типа нами был выбран именно двухстадийный способ синтеза.

На первой стадии (I) были получены бис(оксифенилениминометил)дифенолы с ТФБ или ОФБ диоксифенильными центральными фрагментами (ДФ-1 и ДФ-2 соответственно) путем восстановительного аминирования соответствующих соединений АБ-1 и АБ-2. На второй стадии (II) в результате взаимодействия ДФ-1 и ДФ-2 с параформальдегидом нами были получены фторированные в ядро соответствующие бис(бензоксазиновые) мономеры ФБМ-1 и ФБМ-2 (рис. 1).

Синтезированные соединения ДФ-1, ДФ-2 и ФБМ-1, ФБМ-2 представляют собой светло-желтые порошки, которые хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде и хлороформе.

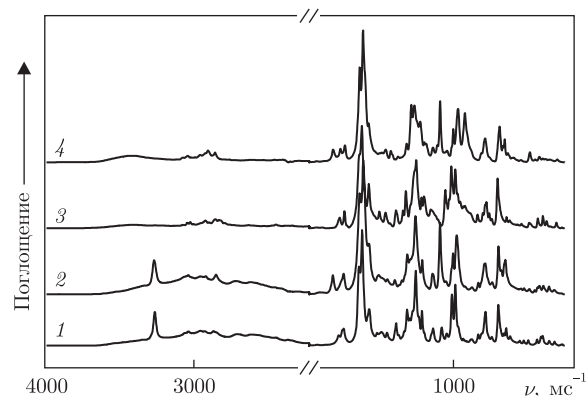


Рис. 2. ИК спектры фторсодержащих мономеров ДФ-1 (1), ДФ-2 (2), ФБМ-1 (3) и ФБМ-2 (4)

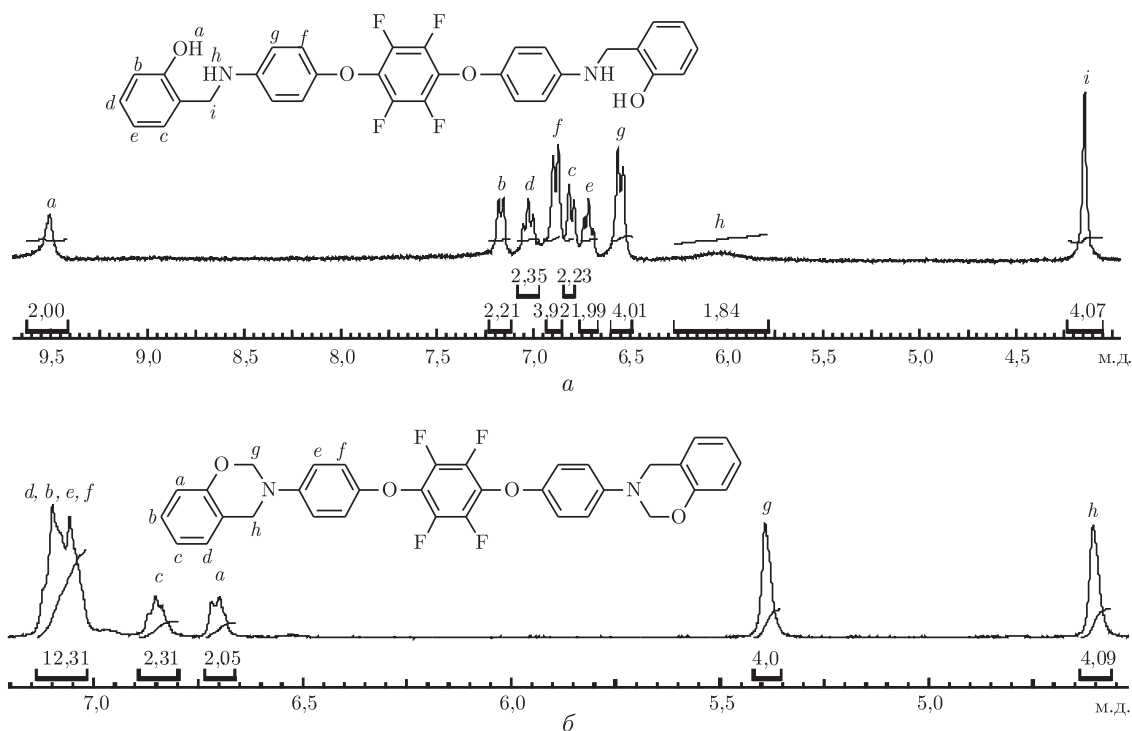


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры фторсодержащих мономеров ДФ-1 (а), ФБМ-1 (б)

Химическое строение полученных мономеров изучено с помощью ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии. Об образовании мономеров ДФ-1 и ДФ-2 свидетельствует исчезновение полос в их ИК спектрах при  $1618$  и  $1620\text{ см}^{-1}$  соответственно, характерных для  $-\text{N}=\text{CH}-$  групп, и появление полос при  $3263$  и  $3269\text{ см}^{-1}$  соответственно, характерных для  $\text{NH}$ -групп (рис. 2).

В ИК спектрах мономеров ФБМ-1 и ФБМ-2 отсутствуют широкие полосы поглощения, отвечающие колебанию связи  $\text{HO}$ -групп ( $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы, отвечающие колебанию связи  $\text{NH}$ -групп, но присутствуют полосы поглощения, характерные для  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$  (асимметрические и симметрические колебания) и  $\text{N}-\text{C}-\text{O}$  связей, что свидетельствует о наличии бензоксазиновых гетероциклов в составе мономеров ФБМ-1 и ФБМ-2.

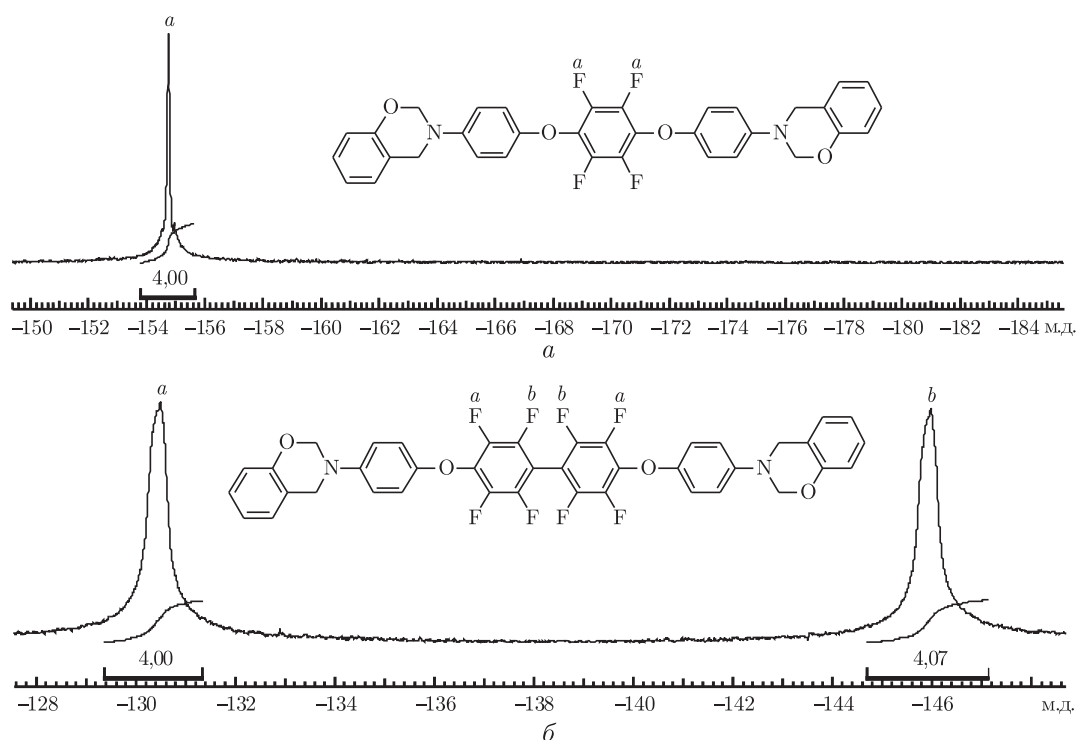


Рис. 4.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры фторсодержащих мономеров ФБМ-1 (а) и ФБМ-2 (б)

Характер распределения и интегральные интенсивности сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах синтезированных мономеров соответствуют предложенным структурам (рис. 3, для примера приведены спектры мономеров ДФ-1 и ФБМ-1). О прохождении реакции восстановительного аминирования соединений АБ свидетельствует исчезновение в спектрах ДФ сигналов протонов азометиновых групп и появление сигналов, отвечающих протонам NH-групп (*h*), а также наличие химических сдвигов в сильном поле, отвечающих метиленовым протонам (*i*).

Как и ожидалось, в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах мономеров ФБМ-1 и ФБМ-2 появляется новый химический сдвиг при 5,39 и 5,41 м. д. (*g*) соответственно, отвечающий метиленовым протонам, при этом отсутствуют химические сдвиги, характерные для протонов HO- и NH-групп соединений ДФ-1 и ДФ-2 соответственно. Остальные химические сдвиги в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах всех синтезированных мономеров отвечают ароматическим протонам (см. рис. 3 и экспериментальную часть).

В спектрах  $^{19}\text{F}$  ЯМР мономеров ДФ-1 и ФБМ-1 содержится один синглет от четырех эквивалентных атомов фтора ТФБ фрагмента, а в спектре ДФ-2 и ФБМ-2 присутствуют два химических сдвига, которые отвечают атомам фтора в *мета*- и *орто*-положении ОФБ фрагмента (рис. 4, для примера приведены спектры мономеров ФБМ-1 и ФБМ-2).

Таким образом, разработан способ синтеза фторированных в ядро бис(бензоксазиновых) мономеров с ТФБ или ОФБ диоксифенильными центральными фрагментами. Такие мономеры перспективны для получения на их основе ПБО с высокими химической и термической стабильностью, механическими свойствами. При этом вариация фрагментов ТФБ и ОФБ в составе синтезированных мономеров открывает возможность дополнительного регулирования свойств, например оптических, полученных на их основе полимеров.

## Цитированная литература

1. *Handbook of benzoxazine resins* / Eds. H. Ishida, T. Agag. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 688 p.
2. Wang Y.-S., Hung H.-C., Lee C.-H., Hung H.-W. Polybenzoxazine a non-fluorinated polymer for anti-adhesion surface treatment of moulds // *Int. J. Nanomanufacturing*. – 2013. – **9**, No 1. – P. 1–9.
3. Wu J., Xi Y., McCandless G. T., Xie Y., Menon R., Patel Y., Yang D. J., Iacono S. T., Novak B. M. Synthesis and Characterization of Partially Fluorinated Polybenzoxazine Resins Utilizing Octafluorocyclopentene as a Versatile Building Block // *Macromolecules*. – 2015. – **48**, No 17. – P. 6087–6095.
4. Velez-Herrera P., Ishida H. Synthesis and characterization of highly fluorinated diamines and benzoxazines derived therefrom // *J. Fluorine Chem.* – 2009. – **130**, No 6. – P. 573–580.
5. Demir K. D., Kiskan B., Latthe S. S., Demirel A. L., Yagci Y. Thermally curable fluorinated main chain benzoxazine polyethers via Ullmann coupling // *Polym. Chem.* – 2013. – **4**, No 6. – P. 2106–2114.
6. Semerci E., Kiskan B., Yagci Y. Thiol reactive polybenzoxazine precursors: A novel route to functional polymers by thiol-oxazine chemistry // *Eur. Polym. J.* – 2015. – **69**. – P. 636–641.
7. Bektas S., Kiskan B., Orakdogan N., Yagci Y. Synthesis and Properties of Organo-gels by Thiol-Benzoxazine Chemistry // *Polymer*. – 2015. – **759**. – P. 44–50.
8. Velez-Herrera P., Doyama K., Abe H., Ishida H. Synthesis and characterization of highly fluorinated polymer with the benzoxazine moiety in the main chain // *Macromolecules*. – 2008. – **41**, No 24. – P. 9704–9714.
9. Liu Y. L., Lin G. C., Wu C. S. Facile approach to functionalizing polymers with specific chemical groups by an ozone treatment: Preparation of crosslinkable poly (vinylidene fluoride) possessing benzoxazine pendent groups // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2007. – **45**, No 5. – P. 949–954.
10. Shevchenko V., Tkachenko I., Shekera O. Nucleus-fluorinated aromatic polyethers // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2010. – **52**, No 7/8. – P. 408–430.
11. Ткаченко И. М., Кобзарь Я. Л., Шекера О. В., Шевченко В. В. Азотметинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы // *Укр. хим. журн.* – 2014. – **80**, № 1–2. – С. 114–120.
12. *Органікум*. В 2 т. – Москва: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.
13. Su Y.-C., Chang F.-C. Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazine material with low dielectric constant // *Polymer*. – 2003. – **44**, No 26. – P. 7989–7996.
14. Lin C. H., Chang S. L., Lee H. H., Chang H. C., Hwang K. Y., Tu A. P., Su W. C. Fluorinated benzoxazines and the structure-property relationship of resulting polybenzoxazines // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2008. – **46**, No 15. – P. 4970–4983.
15. Lin C. H., Chang S. L., Hsieh C. W., Lee H. H. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // *Polymer*. – 2008. – **49**, No 5. – P. 1220–1229.

## References

1. Ishida H., Agag T., Eds. *Handbook of benzoxazine resins*, Amsterdam etc.: Elsevier, 2011.
2. Wang Y.-S., Hung H.-C., Lee C.-H., Hung H.-W. *Int. J. Nanomanufacturing*, 2013, **9**, No 1: 1–9.
3. Wu J., Xi Y., McCandless G. T., Xie Y., Menon R., Patel Y., Yang D. J., Iacono S. T., Novak B. M. *Macromolecules*, 2015, **48**, No 17: 6087–6095.
4. Velez-Herrera P., Ishida H. *J. Fluorine Chem.*, 2009, **130**, No 6: 573–580.
5. Demir K. D., Kiskan B., Latthe S. S., Demirel A. L., Yagci Y. *Polym. Chem.*, 2013, **4**, No 6: 2106–2114.
6. Semerci E., Kiskan B., Yagci Y. *Eur. Polym. J.*, 2015, **69**: 636–641.
7. Bektas S., Kiskan B., Orakdogan N., Yagci Y. *Polymer*, 2015, **759**: 44–50.
8. Velez-Herrera P., Doyama K., Abe H., Ishida H. *Macromolecules*, 2008, **41**, No 24: 9704–9714.
9. Liu Y. L., Lin G. C., Wu C. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, No 5: 949–954.
10. Shevchenko V., Tkachenko I., Shekera O. *Polym. Sci. Ser. B*, 2010, **52**, No 7/8: 408–430.
11. Tkachenko I. M., Kobzar Ya. L., Shekera O. V., Shechenko V. V. *Ukr. Chem. J.*, 2014, **80**, No 1–2: 114–120 (in Russian).
12. *Organikum*, 2 Vol., Moscow: Mir, 2008 (in Russian).
13. Su Y.-C., Chang F.-C. *Polymer*, 2003, **44**, No 26: 7989–7996.
14. Lin C. H., Chang S. L., Lee H. H., Chang H. C., Hwang K. Y., Tu A. P., Su W. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, No 15: 4970–4983.
15. Lin C. H., Chang S. L., Hsieh C. W., Lee H. H. *Polymer*, 2008, **49**, No 5: 1220–1229.

Поступило в редакцию 26.11.2015

**Я. Л. Кобзар, І. М. Ткаченко, О. В. Шекера,**  
член-кореспондент НАН України **В. В. Шевченко**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ  
*E-mail:* valshevchenko@yandex.ru

**Синтез фторованих в ядро біс(бензоксазинових) мономерів  
з 1,4-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними  
центральною фрагментами**

*Розроблено спосіб синтезу фторованих у ядро біс(бензоксазин)вмісних мономерів з 1,4-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними центральною фрагментами шляхом відновного амінування азометинемісних бісфенолів з наступною конденсацією отриманих сполук з параформальдегідом. Будова синтезованих бензоксазинів охарактеризована методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР та ІЧ спектроскопії. Отримані сполуки викликають інтерес як мономеру для синтезу фторованих в ядро полібензоксазинів.*

**Ключові слова:** фторовані в ядро мономеру, бензоксазини, полібензоксазини.

**Ya. L. Kobzar, I. M. Tkachenko, O. V. Shekera,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko**

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev  
*E-mail:* valshevchenko@yandex.ru

**Synthesis of core-fluorinated bis(benzoxazine)-containing monomers  
with 1,4-tetrafluorobenzene or 4,4'-octafluorobiphenylene  
dioxypyphenylene central units**

*New bis(benzoxazine)-containing compounds with 1,4-tetrafluorobenzene or 4,4'-octafluorobiphenylene dioxypyphenylene central units are obtained by the reductive amination of azomethine-containing bisphenols with subsequent condensation of the obtained compounds with paraformaldehyde. The structure of synthesized monomers was characterized by IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy techniques. The synthesized compounds are of interest as monomers for the synthesis of core-fluorinated polybenzoxazines.*

**Keywords:** core-fluorinated monomers, benzoxazines, polybenzoxazines.