



<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 центральными 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-фенилениминометил)]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, 2Н, ОН), 7,18 (д, 2Н, J = 7,16 Гц, Ph), 7,03 (т, 2Н, J = 7,16 Гц, Ph), 6,90 (д, 4Н, J = 8,41 Гц, Ph), 6,81 (д, 2Н, J = 7,47 Гц, Ph), 6,71 (т, 2Н, J = 7,47 Гц, Ph), 6,56 (д, 4Н, J = 8,09 Гц, Ph), 6,05 (с, 2Н, NH), 4,14 (с, 4Н, 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 (ОН), 3263 (NH), 2956–2867 (СН), 1510–1492 (Ph), 1249 (С–N), 1203 (Ph–O–Ph), 1008–998 (С–F).

*Синтез 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси-4,1-фенилениминометил)]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, 2Н, ОН), 7,19 (д, 2Н, J = 7,47 Гц, Ph), 7,03 (т, 2Н, J = 7,47 Гц, Ph), 6,96 (д, 4Н, J = 8,71 Гц, Ph), 6,82 (д, 2Н, 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'-дилл)-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

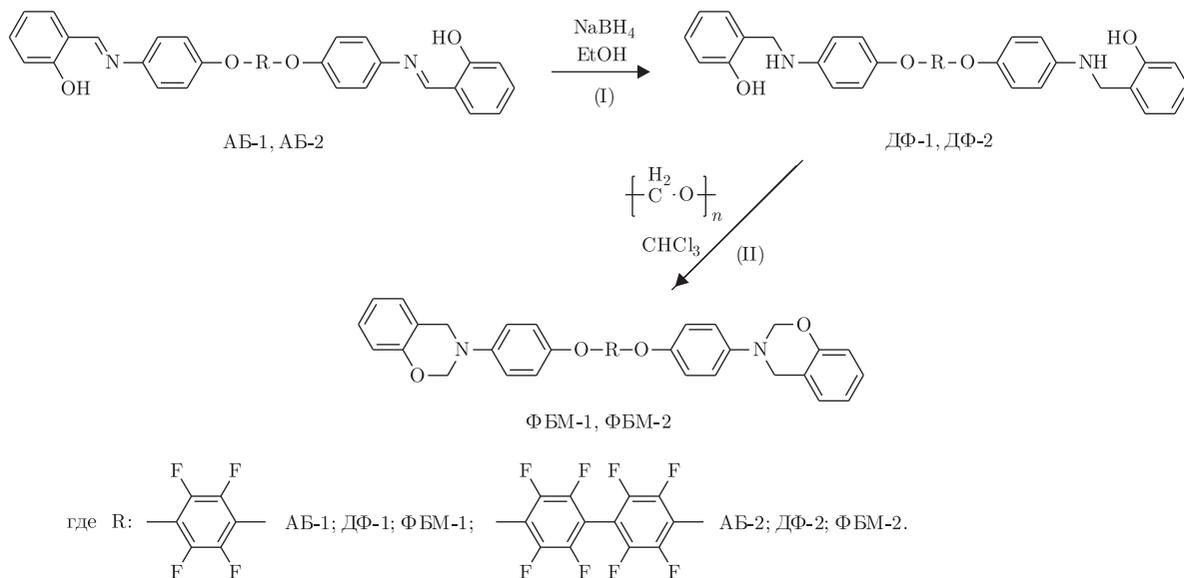


Рис. 1. Схема синтеза соединений ФБМ-1 и ФБМ-2

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 триазинных 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.

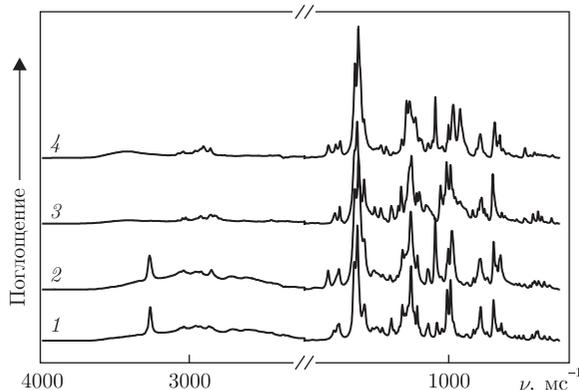


Рис. 2. ИК спектры фторсодержащих мономеров ДФ-1 (1), ДФ-2 (2), ФБМ-1 (3) и ФБМ-2 (4)

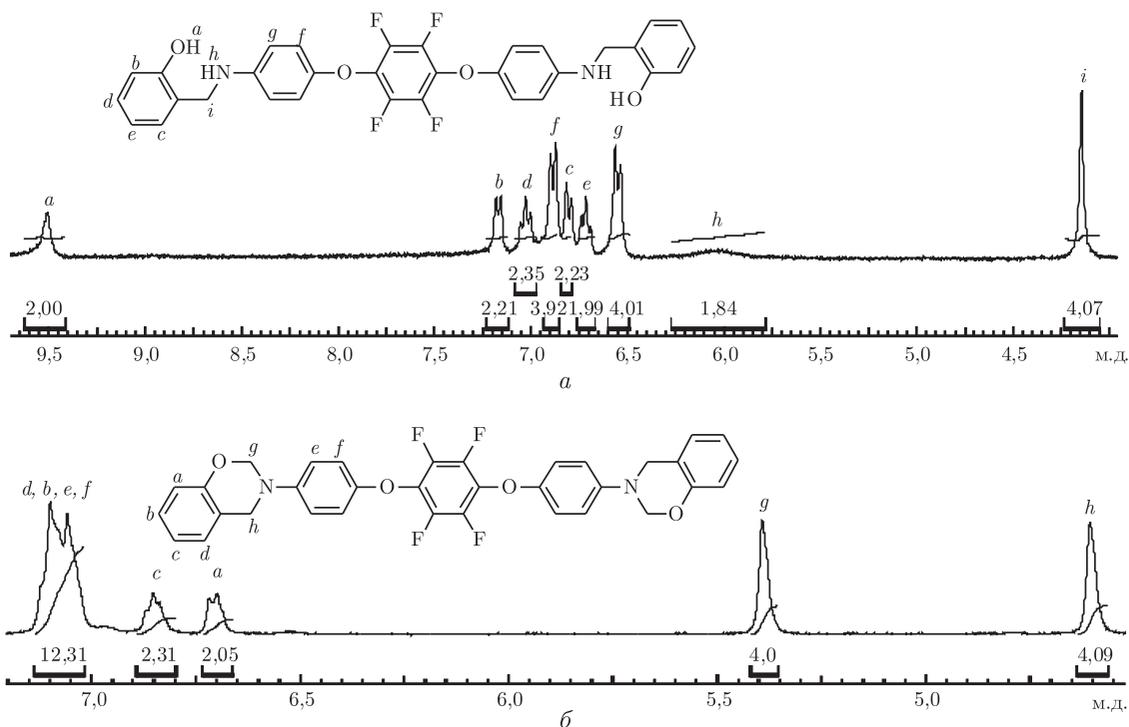


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры фторсодержащих мономеров ДФ-1 (а), ФБМ-1 (б)

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.

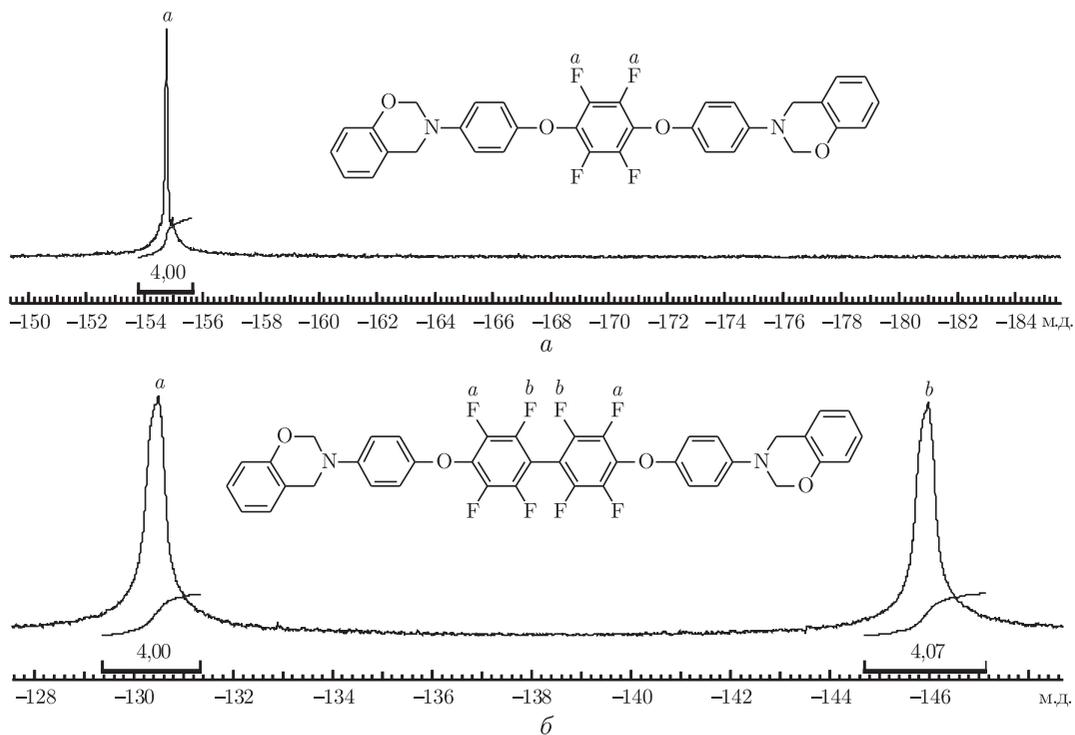


Рис. 4.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры фторсодержащих мономеров ФБМ-1 (а) и ФБМ-2 (б)

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. Азотинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы // *Укр. хим. журн.* – 2014. – **80**, № 1–2. – С. 114–120.
12. *Органикум*. 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 центральними фрагментами

*Розроблено спосіб синтезу фторованих у ядро біс(бензоксазин)вмісних мономерів з 1,4-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними центральними 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 мономери для синтезу фторованих в ядро полібензоксазинів.*

**Ключові слова:** фторовані в ядро мономери, 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 dioxyphenylene central units

*New bis(benzoxazine)-containing compounds with 1,4-tetrafluorobenzene or 4,4'-octafluorobiphenylene dioxyphenylene 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.