

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Автор:

Манохина Елизавета Андреевна

Научный руководитель:

зав. лаб., к.х.н. Анисимов Антон Александрович

Москва 2024

Полиорганосилоксаны обладают уникальным комплексом свойств, что обуславливает их широкое применение. Однако, слабые межмолекулярные взаимодействия в полидиметилсилоксанах (ПДМС) определяют низкие прочностные характеристики материалов на их основе и ограничивают возможности их использования. Для увеличения межмолекулярного взаимодействия в структуру ПДМС вводят различные функциональные группы, за счет которых возможно образование водородных связей, донорно-акцепторных взаимодействий или ковалентных сшивок. Данным целям могут послужить производные фенилбороновых кислот. Главными их особенностями являются способность связывать различные диолы, образуя динамические ковалентные связи, а также самоконденсироваться с образованием циклических структур – бороксинов.

Для введения функциональных групп на основе фенилбороновых кислот в силиконы можно использовать реакции гидросилилирования: каталитического присоединения кремний-гидридной группы к кратной связи. На данный момент, исследований, в данном направлении, немного. В основном, они заключаются в использовании производных фенилбороновых кислот с защитной группой, которую удаляют после проведения реакции гидросилилирования. При этом отмечают достаточно низкая селективность присоединения и неполная конверсия удаления защитных групп. В настоящее время, более распространенными способами получения борсилоксанов являются конденсационные методы. Однако, при этом отмечается сложность очистки получаемых полимеров от побочных продуктов и установления точной микроструктуры полиборсилоксанов. Недостатком данного способа также является формирование Si-O-B связей, которые легко подвергаются гидролизу и алкоголизу.

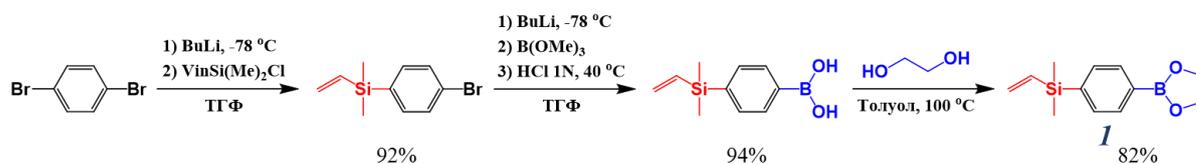
Введение в структуру силиконов борных фрагментов, как правило, приводит к изменению реологических свойств полимеров, а также позволяет получать материалы с высокой термической стабильностью. В литературе было предложено несколько вариантов возможных механизмов взаимодействия в полиборсилоксанах, которые обуславливали бы их свойства:

- Влияние водородных связей;
- Влияние донорно-акцепторных взаимодействий между функциональными группами бороновой кислоты и/или основной цепью ПДМС;
- Возможность обмена лигандами между силанольными группами и борными фрагментами;
- Возможность динамической межмолекулярной перестройки бороксиновых связей.

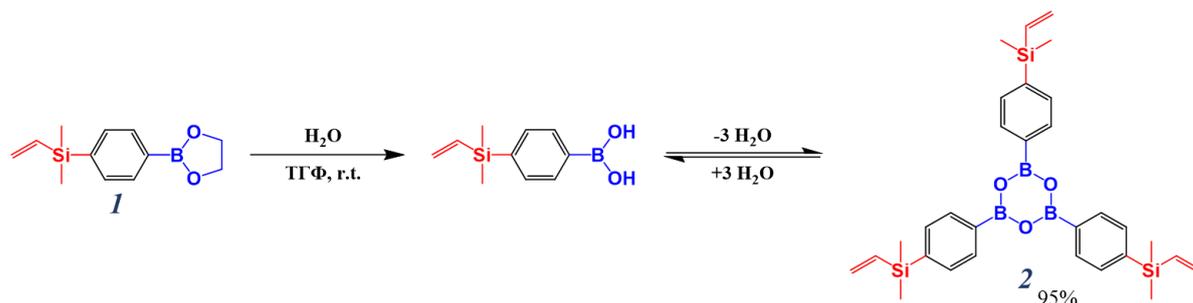
На данный момент остаются актуальными как поиск удобных подходов к получению борсилоксанов, так и определение взаимосвязи между структурой и свойствами данных материалов. Поэтому **целью** данной работы были синтез и исследование свойств материалов на основе полиорганосилоксанов с фрагментами органических фенилбороновых кислот. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез новых винил-содержащих модификаторов на основе фенилбороновой кислоты, пригодных для введения в силоксановые матрицы;
2. Исследование реакционной способности полученных модификаторов в реакциях гидросилилирования с кремнийорганическими субстратами различной структуры при использовании коммерчески доступного катализатора Карстедта;
3. Получение гомологических рядов гидрид-содержащих ПДМС как телехелевого строения, так и с распределенными по цепи функциональными группами;
4. Изучение особенностей модификации ПДМС производными фенилбороновых кислот с помощью реакции гидросилилирования;
5. Исследование физико-химических свойств получаемых полиборсилоксанов.

На первом этапе работы нами был получен в три стадии и с хорошими выходами винил-содержащее вещество **1** с диоксаборолановой защитной группой на основе этиленгликоли (Схема 1). Данная защитная группа может быть удалена в мягких условиях при воздействии избытка воды с последующим образованием вещества **2** (Схема 2). Известно, что заместители в ароматическом кольце фенилбороновой кислоты обуславливают существенные различия в возможности ее дегидратации. Было обнаружено, что в данном случае характерно образование только трехзвенной циклической структуры, что было доказано комплексом физико-химических методов анализа ( $^1\text{H}$  спектроскопией ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  ЯМР), рентгеноструктурным анализом (РСА), масс-спектрометрией матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным разделением (MALDI-TOF), термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциально сканирующей калориметрией (ДСК)).

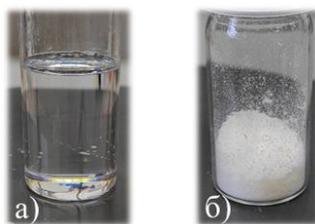


**Схема 1** – Получение кремнийорганического производного фенолбороновой кислоты с защитной группой



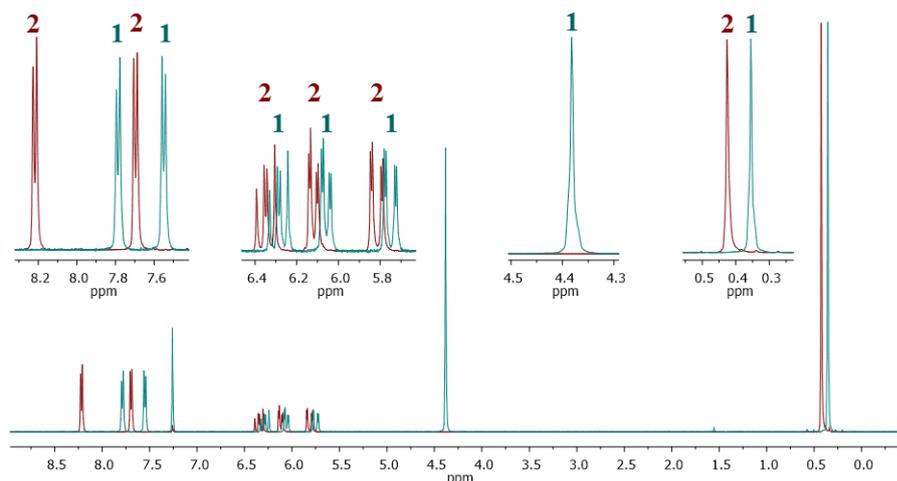
**Схема 2** – Получение кремнийорганического производного фенолбороновой кислоты бороксиновой структуры

В то время как вещество **1** представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, вещество **2** имеет белый порошкообразный вид (Рис. 1). Оба модификатора стабильны при хранении на воздухе в течение достаточно длительного времени (более 80 дней).



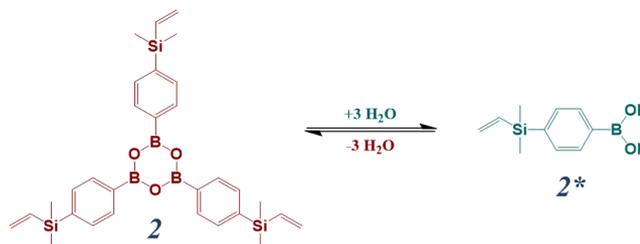
**Рисунок 1** – Внешний вид: а) вещества **1**, б) вещества **2**

Возможность полного удаления защитной группы с соединения **1** подтверждается, в том числе, с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. При этом для соединения **2** в неполярных растворителях наблюдается набор сигналов, характерных только для одной структурной формы (Рис. 2).

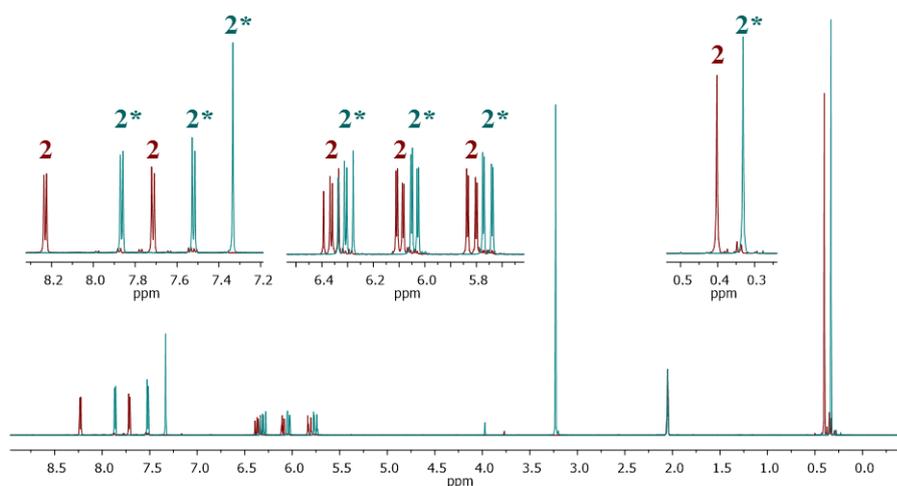


**Рисунок 2** – Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР вещества **1** (зеленая линия) и вещества **2** (красная линия) в *d*-хлороформе

При анализе этим же методом соединения **2** в полярных растворителях, например в  $d_6$ -ацетоне, при добавлении в пробу избытка воды (10% от ее общего объема) возможно полное смещение равновесия в сторону образования фенолбороновой кислоты **2\*** (Схема 3), и наблюдается появление сигналов, характерных для кислотной формы соединения (Рис.3). Обнаружение данной закономерности оказало ключевое влияние на ход дальнейшей работы.

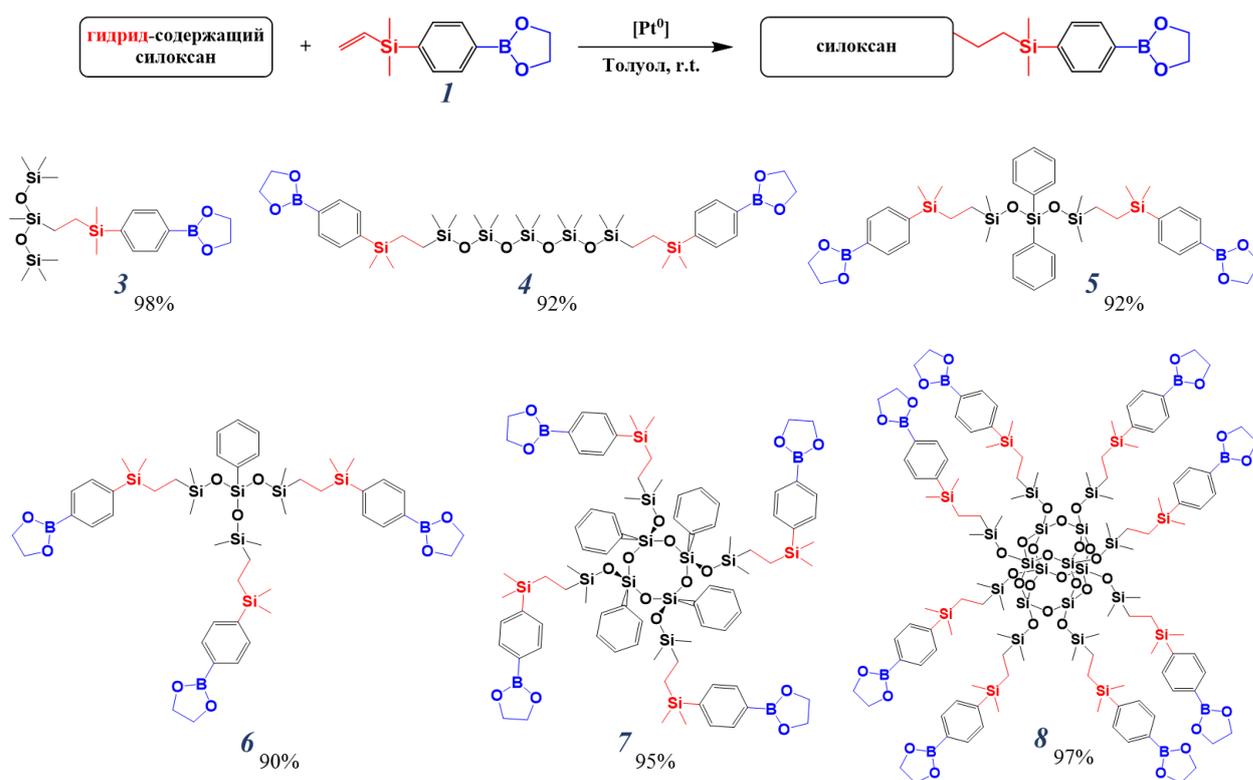


**Схема 3** – Получение кремнийорганического производного фенолбороновой кислоты бороксиновой структуры



**Рисунок 3** – Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР вещества **2** в  $d_6$ -ацетоне (красная линия) и в  $d_6$ -ацетоне с добавлением  $\text{H}_2\text{O}$  (зеленая линия)

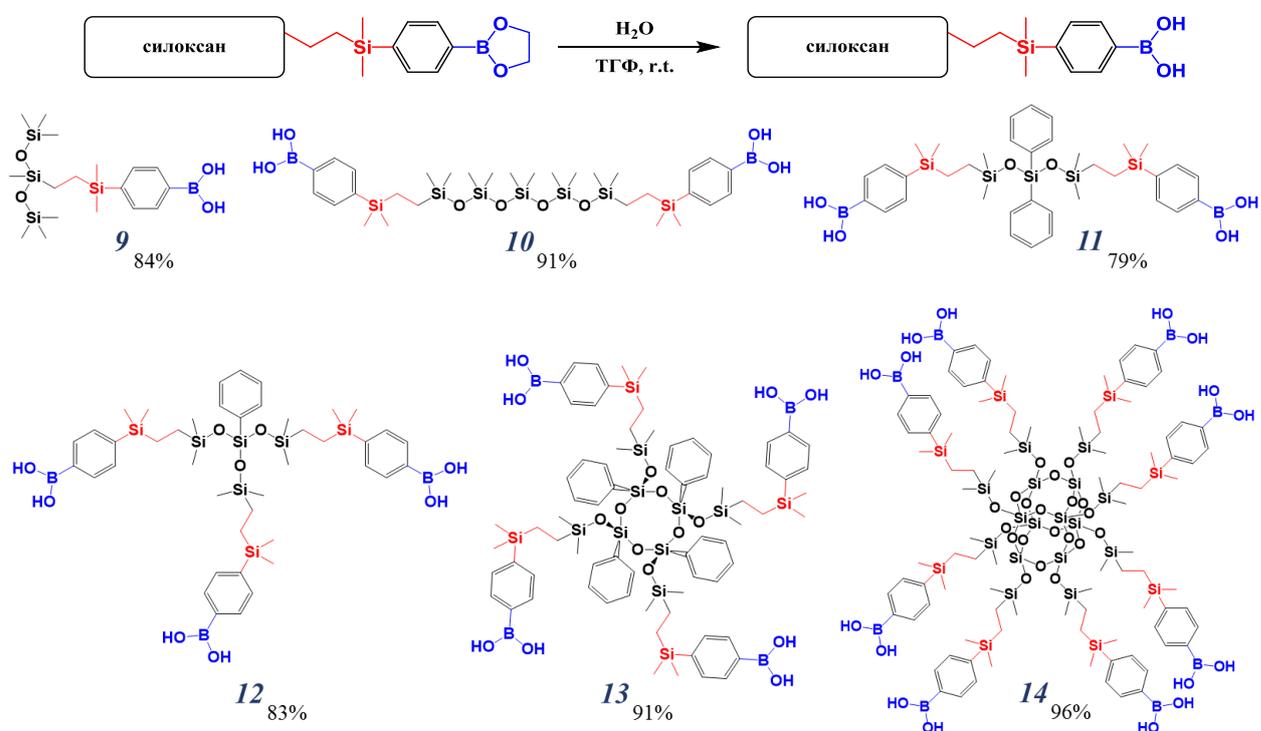
При решении второй задачи реакционную способность соединения **1** в реакциях гидросилилирования проверили на кремнийорганических субстратах различного строения, содержащих разное количество гидридных групп. Реакции проводили в атмосфере аргона в 10% растворах безводного толуола при комнатной температуре в присутствии платинового катализатора Карстеда. Завершение реакции определяли по исчезновению сигнала от гидридной группы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Данные реакции проходят с селективным присоединением гидридной группы в  $\beta$ -положение без образования побочных продуктов и с количественными выходами. Таким образом был получен ряд новых органосилоксанов **3** – **8** (Схема 4).



**Схема 4** – Общая схема реакций гидросилилирования с использованием модификатора **1** и продукты данных реакций

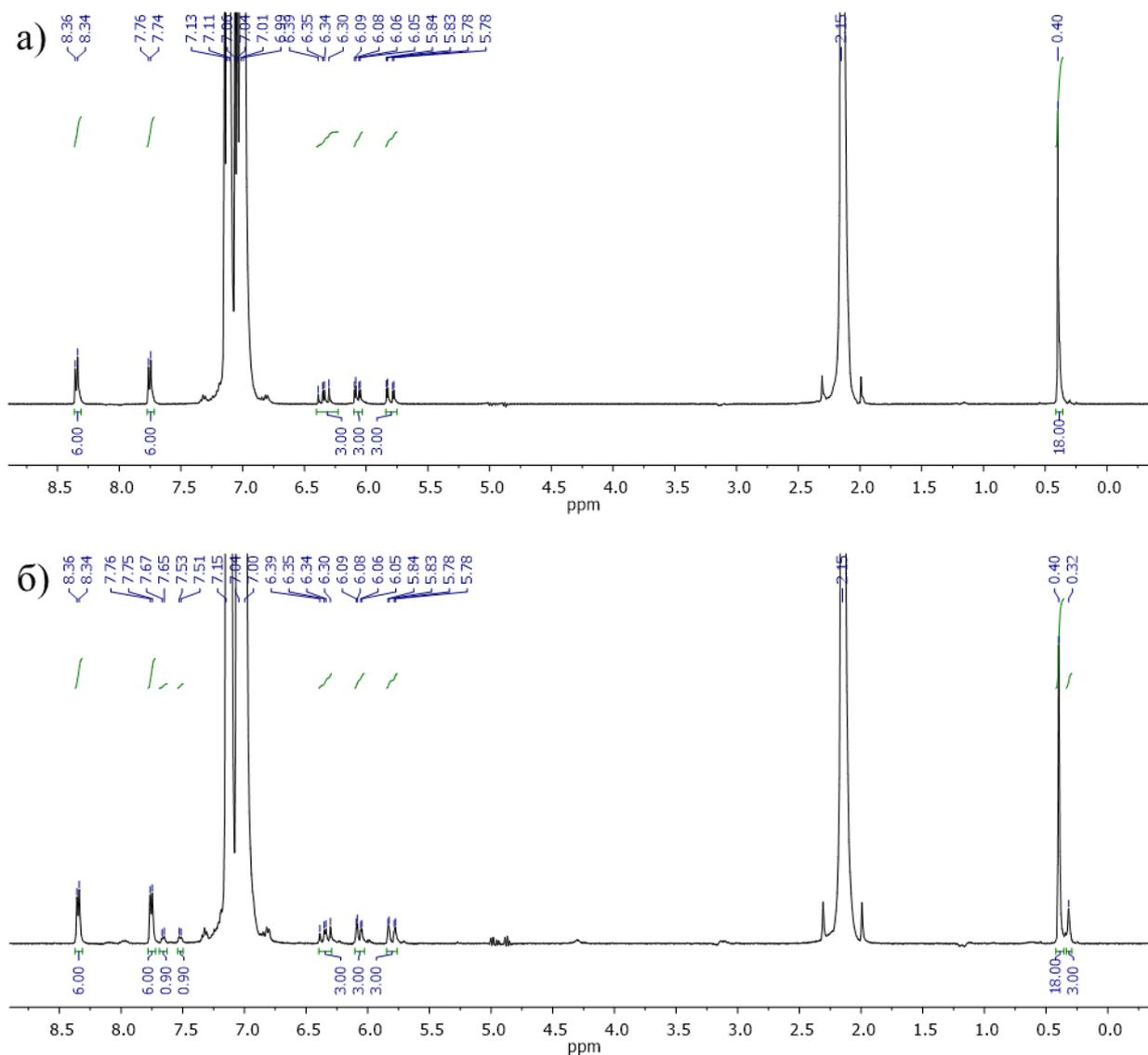
С полученных соединений **3** – **8** возможно удаление защитной группы в тех же условиях, что и с исходного модификатора **1** (Схема 5). Завершение реакции определяли по исчезновению сигнала защитной группы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Было обнаружено, что при наличии двух и более функциональных групп данного типа

значительно уменьшается растворимость соединений в индивидуальных органических растворителях, что также свидетельствует о возможности формирования боросиновых связей. Поэтому при приготовлении проб для ЯМР-спектроскопии использовали смесь растворителей из ацетона и воды.



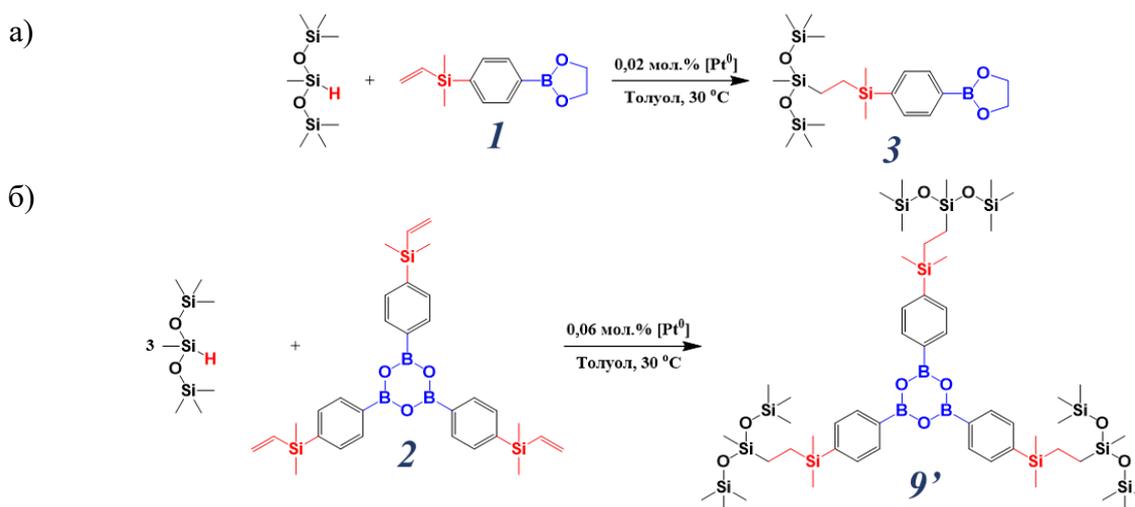
**Схема 5** – Общая схема реакций удаления бороксолановой защитной группы на основе этиленгликоли с соединений 3 – 8 и продукты данных реакций

Следующим шагом было определение возможности проведения реакции гидросилилирования при использовании соединения 2. Для данного модификатора в толуоле также наблюдается существование только одной структурной формы соединения. При добавлении воды в растворитель (10% от общего объема) образуется небольшое количество фенолбороновой кислоты (Рис. 4). На основании этого был сделан вывод, что в реакциях гидросилилирования в этом растворителе будет участвовать именно бороксин.



**Рисунок 4** – <sup>1</sup>H ЯМР спектр соединения **2**: а) в толуоле; б) в толуоле с добавлением воды

При проведении модельной реакции с монофункциональным гидрид-содержащим гептаметилтрисилоксан и сравнении реакционной способности модификаторов между собой (Схема б), было определено, что в обоих случаях реакция гидросилилирования проходит с полной конверсией, а присоединение осуществляется селективно в  $\beta$ -положение. В первом случае она завершается за 10 минут, а во втором – за 20 минут (Табл. 1). В данных случаях мы использовали катализатор Карстедта из расчета 0.02 мол.% на одну функциональную группу винил-содержащего модификатора, а реакции проводили в 10% растворах безводного толуола.

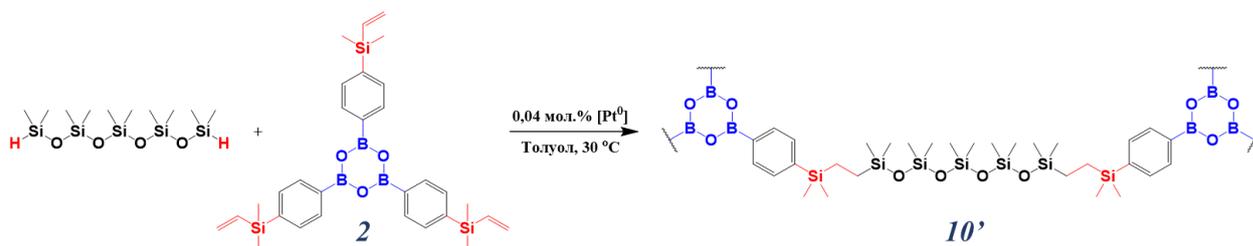


**Схема 6** – Реакции гидросилилирования с гептаметилрисилоксаном: а) соединения **1**;  
б) соединения **2**

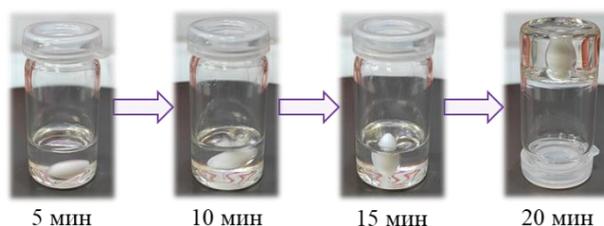
**Таблица 1.** Мониторинг реакций гидросилилирования с монофункциональным соединением в 10% растворе толуола

Реакция	Время, мин	5	10	15	20
С соединением <b>1</b>	Конверсия, %	54	100		
С соединением <b>2</b>		48	70	89	100

При проведении реакции с дифункциональным гидрид-содержащим декаметилпентасилоксаном телехелевого строения с соединением **2** (Схема 7) в аналогичных предыдущим условиях визуально наблюдали постепенное образование однородного прозрачного геля в течение 20 минут (Рис. 5). Загрузку катализатора рассчитывали в количестве 0.02 мол.% на одну функциональную группу гидрид-содержащего соединения.

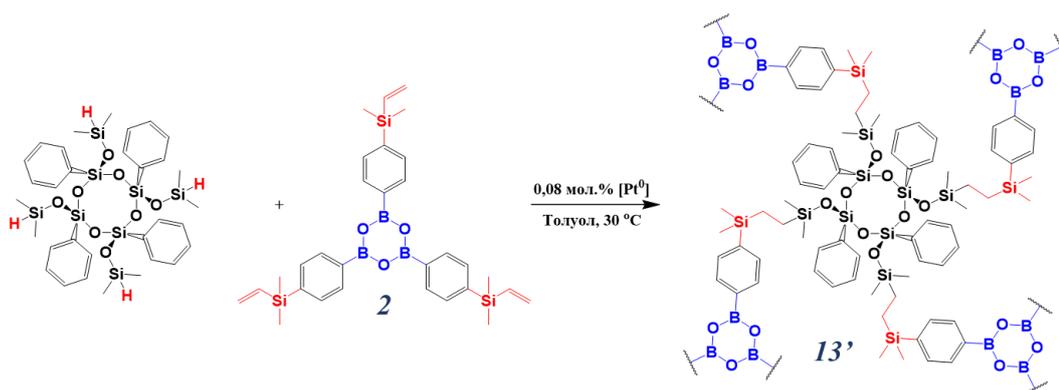


**Схема 7** – Реакция гидросилилирования соединения **2** с декаметилпентасилоксаном

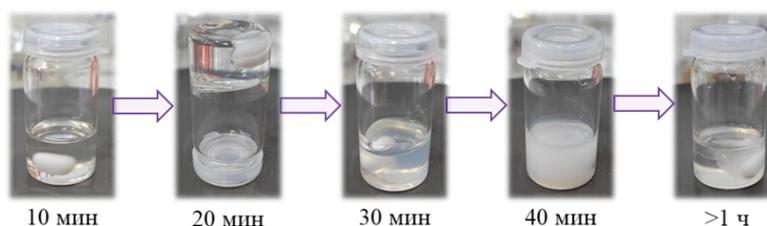


**Рисунок 5** – Визуальные изменения в ходе реакции гидросилилирования соединения **2** с декаметилпентасилоксаном в 10% растворе толуола

При проведении реакции с тетрафункциональным гидрид-содержащим циклотетрасилсесквиоксаном стререорегулярного строения (Схема 8), визуально также наблюдали образование однородного прозрачного геля в течение 20 минут. Однако, затем весь реакционный объем начинал опалесцировать и мутнеть до полной потери прозрачности, а после происходило разделение его на 2 фазы, что связано с уменьшением растворимости продукта реакции в толуоле (Рис. 6).



**Схема 8** – Реакция гидросилилирования соединения **2** с циклотетрасилсесквиоксаном

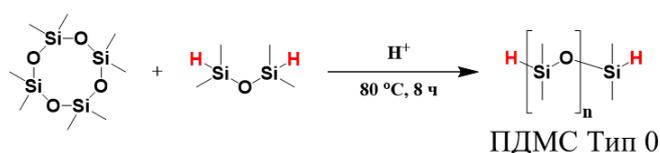


**Рисунок 6** – Визуальные изменения в ходе реакции гидросилилирования соединения **2** с циклотетрасилсесквиоксаном в 10% растворе толуола

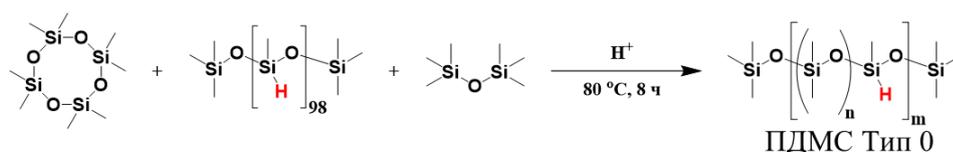
Такие видимые изменения также свидетельствуют о том, что реакции проходят с бороксином, в результате чего возможно образование пространственных сеток. Несмотря на то, что в этих случаях используются полифункциональные реагенты, реакции также

протекают с полной конверсией и селективным присоединением гидридной группы в  $\beta$ -положение, что подтверждается методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией, и завершаются на стадии образования геля.

Следующим этапом работы было получение гидрид-содержащих ПДМС (Тип 0) как телехелевого строения (Схема 9), так со статистически распределенными по цепи боковыми группами (Схема 10). Данные полимеры получали с помощью катионной полимеризации, а варьируя загрузки реакций получали различные структурные и молекулярно-массовые характеристики, которые анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией (Табл. 2 и 3, Рис. 7 и 8).



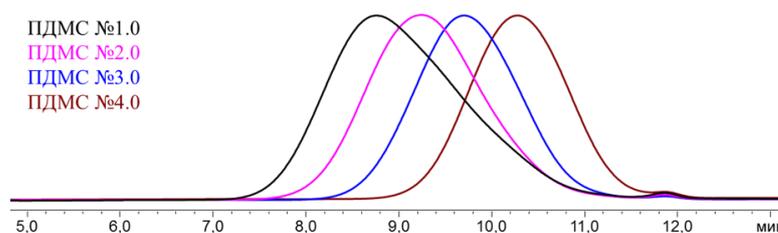
**Схема 9** – Общая схема синтеза гидрид-содержащих ПДМС №1.0–4.0 телехелевого строения



**Схема 10** – Общая схема синтеза гидрид-содержащих ПДМС №5.0–9.0 с распределенными по цепи функциональными группами

**Таблица 2.** Результаты ГПХ и  $^1\text{H}$  ЯМР для ПДМС №1.0–4.0

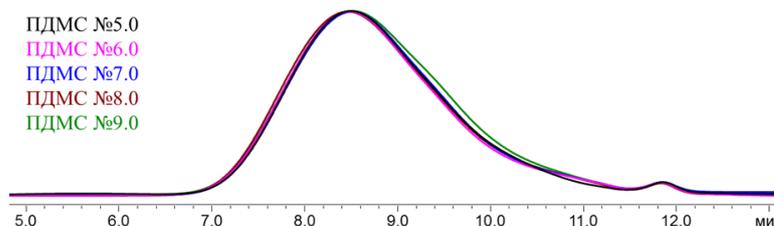
ПДМС	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	n	Мольная доля гидридных звеньев в полимере, %
№1.0	18.0	26.2	1.46	191	1.05
№2.0	14.5	22.3	1.54	146	1.37
№3.0	9.3	14.0	1.51	90	2.22
№4.0	4.7	7.0	1.50	45	4.44



**Рисунок 7** – Кривые ГПХ для полимеров №1.0–4.0 ( $10^4 \text{ \AA}$ , элюент – толуол)

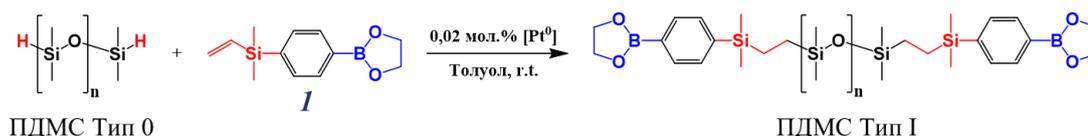
**Таблица 3.** Результаты ГПХ и <sup>1</sup>H ЯМР для ПДМС №5.0–9.0

ПДМС	M <sub>n</sub> , кДа	M <sub>w</sub> , кДа	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	n	m	Мольная доля гидридных звеньев в полимере, %
№5.0	21.6	35.0	1.64	110	2.6	0.90
№6.0	20.8	35.5	1.71	95	2.9	1.04
№7.0	20.9	34.9	1.67	71	3.9	1.39
№8.0	20.9	35.9	1.72	49	5.7	2.02
№9.0	20.2	34.7	1.71	24	11.1	4.00



**Рисунок 8** – Кривые ГПХ для полимеров №5.0–9.0 (10<sup>4</sup> Å, элюент – толуол)

После модификации ПДМС Тип 0 телехелевого строения (Рис. 9) соединением **I** (Схема 11) сохраняется Ньютонский характер течения, свойственный исходным полимерам. Модифицированные полимеры ПДМС Тип I (Рис. 10) относительно исходных ПДМС демонстрируют возрастание вязкости системы и энергии активации вязкого течения. Данный эффект усиливается с увеличением доли модифицированных звеньев (Табл. 4).



**Схема 11** – Общая схема реакций гидросилилирования ПДМС телехелевого строения с соединением **I**



**Рисунок 9** – Внешний вид ПДМС №1.0–4.0



Рисунок 10 – Внешний вид ПДМС №1.І–4.І

Таблица 4. Сравнение результатов реологических исследований для ПДМС №1.0–4.0 и ПДМС №1.І–4.І

ПДМС	№1.0	№1.І	№2.0	№2.І	№3.0	№3.І	№4.0	№4.І	
Мольная доля функциональных звеньев в полимере, %	1.05		1.37		2.22		4.44		
Вязкость, Па*с	20 °С	0.556	0.782	0.282	0.535	0.129	0.245	0.008	0.128
	40 °С	0.382	0.512	0.192	0.351	0.088	0.158	0.006	0.079
	60 °С	0.274	0.361	0.137	0.242	0.063	0.108	0.004	0.053
	80 °С	0.202	0.267	0.101	0.174	0.046	0.078	0.004	0.037
$E_a$ , кДж/моль	14.5	15.3	14.7	16.1	14.7	16.4	10.5	17.7	

При модификации ПДМС Тип 0 с распределенными по цепи функциональными группами соединением *I* (Схема 12) Ньютоновский характер течения, свойственный исходным полимерам, сохраняется только для ПДМС с мольной долей функциональных звеньев менее 2%. При этом наблюдается увеличение энергии активации вязкого течения, а вязкость систем увеличивается в несколько раз относительно исходных ПДМС. Данный эффект также усиливается с увеличением доли модифицированных звеньев (Табл. 5).

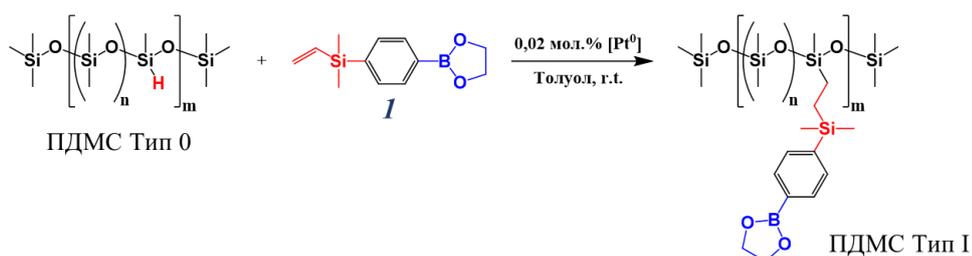


Схема 12 – Общая схема реакций гидросилилирования ПДМС с распределенными по цепи функциональными группами с соединением *I*

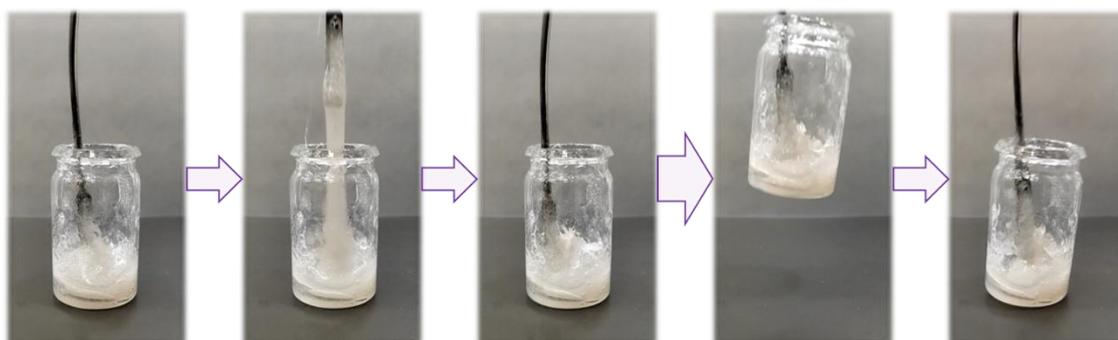
**Таблица 5.** Сравнение результатов реологических исследований для ПДМС №5.0–7.0 и ПДМС №5.1–7.1

ПДМС		№5.0	№5.1	№6.0	№6.1	№7.0	№7.1	№8.0	№9.0
Мольная доля функциональных звеньев в полимере, %		0.90		1.04		1.39		2.02	4.00
Вязкость, Па*с	20 °С	0.821	1.97	0.861	3.90	0.824	6.17	0.819	0.678
	40 °С	0.556	1.29	0.589	2.55	0.554	4.03	0.522	0.458
	60 °С	0.399	0.887	0.417	1.73	0.394	2.71	0.393	0.327
	80 °С	0.295	0.636	0.306	1.22	0.290	1.88	0.292	0.243
E <sub>a</sub> , кДж/моль		14.6	16.2	14.9	16.7	14.9	17.1	14.8	14.7

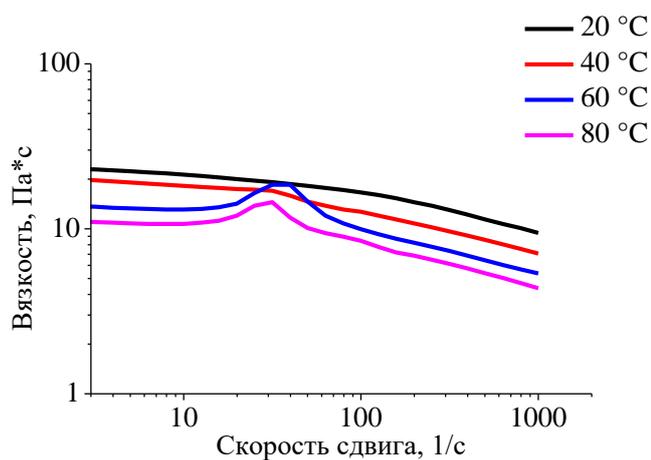
Для данных полимеров характерна своеобразная гетерогенность и при хранении возможно их постепенное расслоение, которое происходит тем дольше, чем больше вязкость системы (Рис. 11). Для ПДМС №8.1 с мольной долей модифицированных звеньев равной 2.02% характерно проявление дилатантных свойств (Рис. 12 и 13), а энергия активации вязкого течения рассчитанная при максимальной скорости сдвига составляет 11.2 кДж/моль.



**Рисунок 11** – Внешний вид ПДМС №5.1–9.1

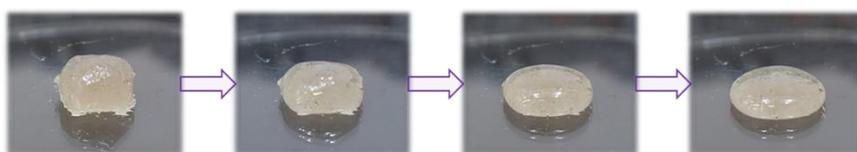


**Рисунок 12** – Образец из ПДМС №8.1 при T<sub>комн</sub>

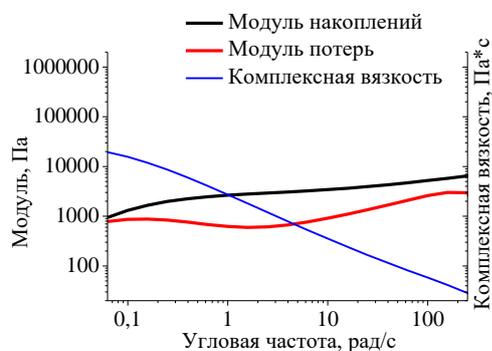


**Рисунок 13** – Кривые течения ПДМС №8.1

Для ПДМС №9.1 с мольной долей модифицированных звеньев равной 4.00% сохраняется возможность растекаться при хранении (Рис. 14), однако при исследовании реологических свойств методом осцилляции при заданной деформации  $\gamma = 1\%$  при 20 °C для данного образца характерно преобладание упругого отклика материала даже при небольших частотах испытания (Рис. 15). Изменение комплексной вязкости происходит практически линейно, что позволило рассчитать нулевую вязкость ( $\eta_0$ ), равную 20.54 кПа\*с. Теоретическое значение расстояния между узлами физической сетки зацеплений ( $M_{с\ теор}$ ) составляет 1780 Да, в то время как расчетное значение ( $M_{с\ расч}$ ) составило 467 Да и изменение превысило теоретическое в 3.8 раза.

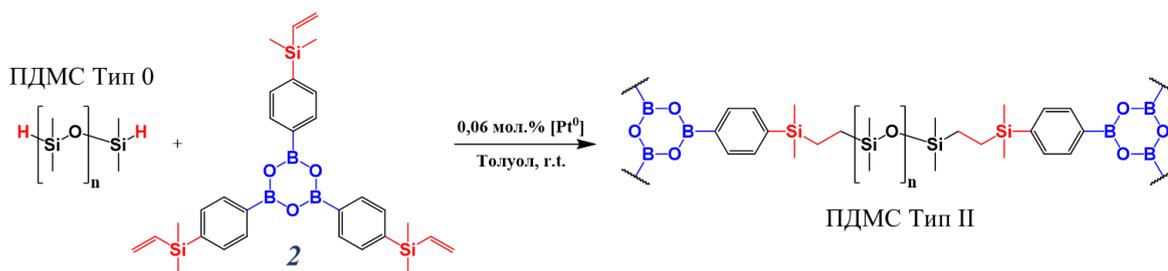


**Рисунок 14** – Эффект растекания образца из ПДМС №9.1 при  $T_{комн}$  в течение 2 часов

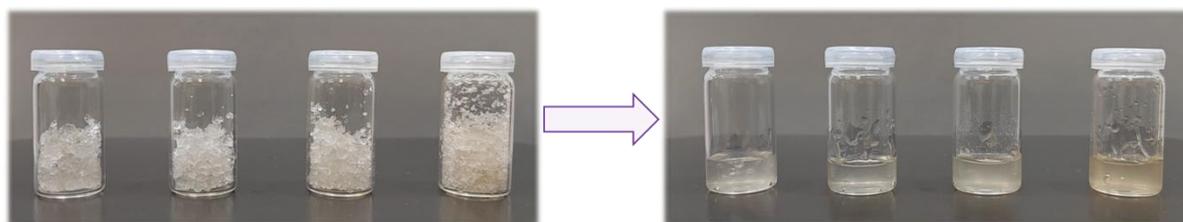


**Рисунок 15** – Осцилляционные кривые ПДМС №9.1 при 20 °C

При модификации ПДМС Тип 0 телехелевого строения соединением **2** (Схема 13) формируются сшитые структуры ПДМС Тип II. Тем не менее оказалось, что полученные полимеры данного типа способны течь при хранении (Рис. 16).



**Схема 13** – Общая схема реакций гидросилилирования ПДМС телехелевого строения с соединением **2**

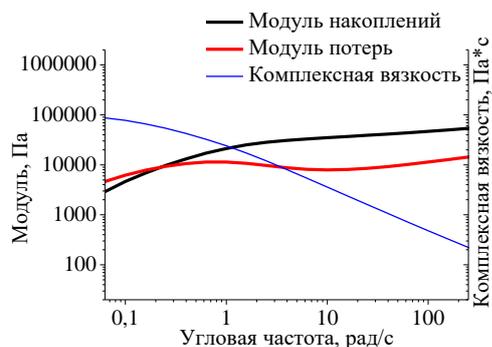


**Рисунок 16** – Внешний вид ПДМС №1.П–4.П

Было обнаружено, что, например, ПДМС №2.П с мольной долей модифицированных звеньев равной 1.37% благодаря данному эффекту может проявлять эффект самозалечивания (Рис. 17). При исследовании реологических свойств методом осцилляции при  $\gamma = 1\%$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается точка кроссовера при частоте 0.2 рад/с, а при больших частотах преобладают упругие свойства материала (Рис. 18). Комплексная вязкость также имеет практически линейную зависимость, и расчетное значение  $\eta_0$  составило 102.5 кПа\*с. Для данного полимера  $M_{c\text{ теор}}$  составляет 10836 Да, а  $M_{c\text{ расч}}$  составило 52.2 Да, что изменение превышает теоретическое уже в 208 раз.

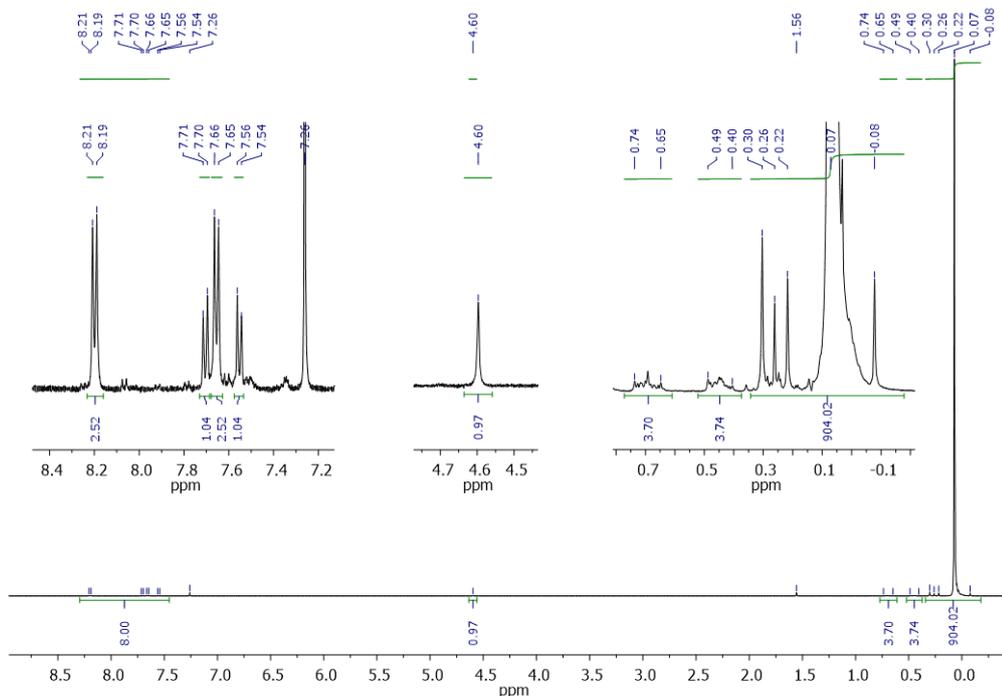


**Рисунок 17** – Самозалечивания образца из ПДМС №2.П при  $T_{\text{комн}}$  в течение 12 часов



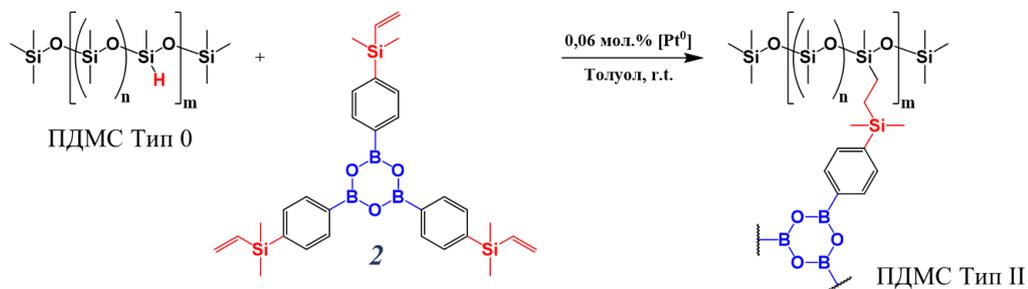
**Рисунок 18** – Осцилляционные кривые ПДМС №2.П при 20 °C

При увеличении молекулярной массы за счет увеличения доли диметилсилоксановых звеньев в соединениях на основе борксина **2** уменьшается растворимость таких веществ в полярных растворителях. Тем не менее оказалось, что при длительном воздействии некоторых органических растворителей возможно набухание и последующее растворение полимеров данного типа при их концентрациях менее 10%. Благодаря этому эффекту оказалось возможным анализировать ПДМС Типа II с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Так, например, для ПДМС №2.П на спектре присутствуют сигналы, характерные для борксина, а также наблюдаются имеются сигналы, соответствующие фенолбороновой кислоте, которая может образовываться из-за наличия воды в растворителе (Рис. 19).



**Рисунок 19** –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ПДМС №2.П в *d*-хлороформе при хранении образца в растворителе в течение 8 часов

При модификации ПДМС Тип 0 с распределенными по цепи функциональными группами соединением **2** (Схема 14) полученные ПДМС Тип II способны течь при хранении, но данный эффект проявляется тем слабее, чем выше мольная доля модифицированных звеньев в полимерах (Рис. 20).

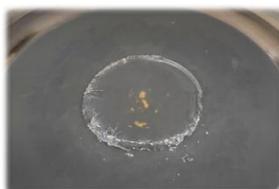


**Схема 14** – Общая схема реакций гидросилилирования ПДМС с распределенными по цепи функциональными группами с соединением **2**

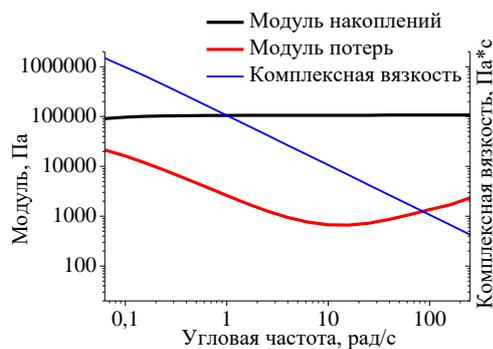


**Рисунок 20** – Внешний вид ПДМС №5.П–9.П

При этом, например, для ПДМС №7.П с мольной долей модифицированных звеньев равной 1.39% (Рис. 21) осцилляционный метод испытания показал, что при деформации  $\gamma = 1\%$  при 20 °С значения модуля накоплений, характеризующего упругие свойства, значительно превышает значения модуля потерь, характеризующих вязкие свойства материала (Рис. 22). Расчетное значение  $\eta_0$  составило уже 7343 кПа\*с,  $M_{c \text{ теор}}$  составляет 5265 Да, а  $M_{c \text{ расч}}$  составило 22.8 Да и изменение превышает теоретическое в 231 раза.

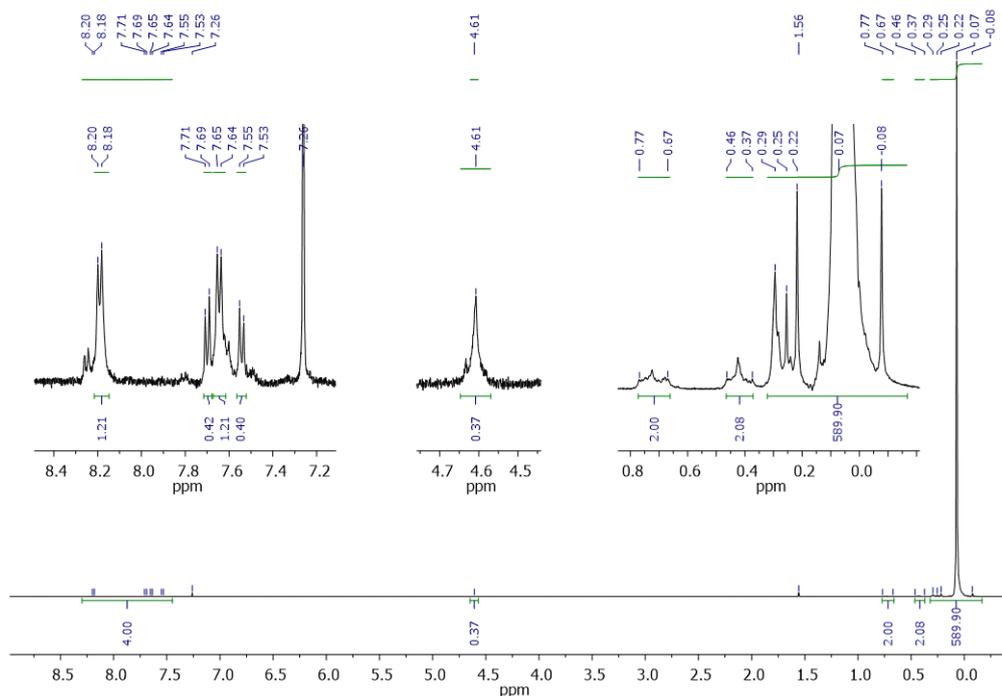


**Рисунок 21** – Образец из ПДМС №7.П при  $T_{\text{комн}}$



**Рисунок 22** – Осцилляционные кривые ПДМС №7.П при 20 °С

Данные полимеры также способны набухать и постепенно растворяться в некоторых неполярных растворителях, поэтому их тоже можно анализировать с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Так, например, для ПДМС №7.П на спектре присутствуют сигналы, характерные и для бороксина, и для фенилбороновой кислоты (Рис. 23). Эта способность снижается в зависимости от доли модифицированных звеньев в ПДМС Тип II, и для них необходимо большее время воздействия растворителей.



**Рисунок 23** –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ПДМС №7.П в *d*-хлороформе при хранении образца в растворителе в течение 24 часов

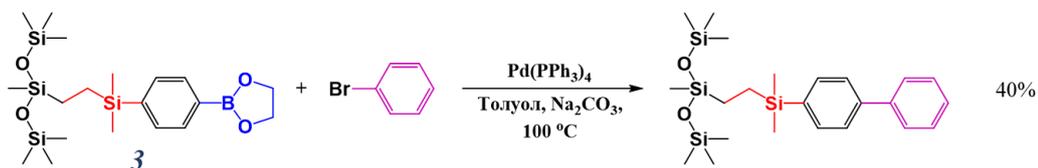
Потенциал данной работы заключается не только в получении различных кремнийорганических производных фенилбороновой кислоты методом гидросилилирования. Помимо этого оказалось, что соединение *I* также способно

участвовать в реакциях гидротитиолирования, и с продуктов этих реакций возможно удаление защитной диоксaborолановой группы (Схема 15).

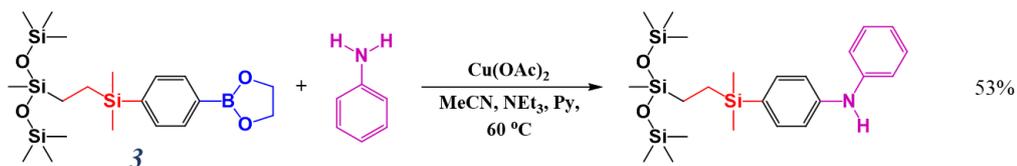


**Схема 15** – Общая схема реакций гидросилилирования с использованием модификатора **1** и последующего удаления борксолановой защитной группы

Известно, что фенилбороновые кислоты широко используются в реакциях кросс-сочетаниях. Нами также было показано, что их кремнийорганические производные, например, соединение **3**, также способно вступать в реакции Сузуки-Мияуры и Чана-Лама (Схема 16 и 17).



**Схема 16** – Реакция Сузуки-Мияура с использованием модификатора **3**



**Схема 16** – Реакция Чана-Лама с использованием модификатора **3**

Таким образом по проделанной работе можно сделать следующие **выводы**:

1. Были получены с хорошими выходами новые винил-содержащие кремнийорганические модификаторы **1** и **2** на основе фенилбороновой кислоты, которые обладают стабильными свойствами при хранении;
2. Полученные модификаторы **1** и **2** в реакциях гидросилилирования участвуют с полной конверсией и обеспечивают селективное присоединение в  $\beta$ -положение, а завершение данных процессов при 30 °С возможно уже в течении 10 и 20 минут соответственно;
3. Были получены и проанализированы комплексом физико-химических методов анализа гидрид-содержащие полимеры ПДМС Тип 0 телехелевого строения ПДМС №1.0–4.0 (мольная доля гидридных звеньев в полимере 1.05, 1.37, 2.22, 4.44 соответственно) и с распределенными по цепи функциональными группами ПДМС №5.0–9.0 (мольная доля гидридных звеньев в полимере 0.90, 1.04, 1.39, 2.02, 4.00 соответственно);

4. В случае модификации гидрид-содержащих ПДМС Тип 0 соединением *1* изменение свойств модифицированных полимеров ПДМС Тип I определяется возможностью образования донорно-акцепторных взаимодействий. В случае модификации соединением *2* образуются пространственно-сшитые полимеры ПДМС Тип II, изменение свойств которых определяется возможностью образования донорно-акцепторных взаимодействий и бороксиновых сшивок. Все полученные модифицированные полимеры проявляют способность растворяться в некоторых неполярных растворителях;
5. Реологические свойства полученных модифицированных полимеров значительно зависят от мольной доли и характера распределения функциональных звеньев. Для ПДМС Тип I телехелевого строения сохраняются свойства Ньютоновских жидкостей, а значение вязкости и энергии активации вязкого течения относительно исходных ПДМС увеличиваются с увеличением содержания модифицированных звеньев. Например, для ПДМС №2.0 (1.37 мол.%) вязкость при 20 °С равна 0.282 Па\*с, для ПДМС №2.I – 0.535 Па\*с. Для ПДМС Тип I с распределенными по цепи функциональными группами вязкость и энергии активации вязкого течения изменяются значительно. Например, для ПДМС №7.0 (1.39 мол.%) вязкость при 20 °С равна 0.824 Па\*с, для ПДМС №7.I – 6.17 Па\*с. При содержании модифицированных звеньев 2.02 мол.% проявляются дилатантные свойства, а при 4.00 мол.% преобладают упругие свойства материала и при 20 °С модуль накоплений равен 5.2 кПа при угловой частоте испытания 100 рад/с. Все ПДМС Тип II способны течь при хранении в отсутствии внешней нагрузки, однако для полимеров с распределенными по цепи функциональными группами при увеличении доли модифицированных звеньев данная способность снижается значительно. Так, например, при 20 °С и угловой частоте испытания 100 рад/с для ПДМС №2.II (1.37 мол.%) модуль накопления равен 46.7 кПа, а для ПДМС №7.II (1.39 мол.%) – 107 кПа;
6. Возможность дальнейшего раскрытия синтетического потенциал кремнийорганических производных фенилбороновых кислот в реакциях гидротиилирования и кросс-сочетаний.