



Effets électroniques des substituants périphériques sur la stabilité structurale des polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) : Une étude DFT

[Electronic Effects of Peripheral Substituents on the Structural Stability of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS): A DFT Study]

Laurent Ngalamulume Lumu¹, Christian Tshikala Mukeba^{1,2}, & Jules Tshishimbi Muya^{1,2*}

¹Departement de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Kinshasa, République Démocratique du Congo

²Centre de Recherche de Physique et Chimie Théorique d'Afrique Centrale, Faculté des Sciences, Université de Kinshasa, République Démocratique du Congo

Résumé

Les polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) constituent une classe majeure de nanostructures hybrides organiques-inorganiques. Malgré leur utilisation répandue, la maîtrise fondamentale de l'impact des effets électroniques des substituants sur la stabilité intrinsèque de la cage inorganique demeure insuffisamment éclaircie. Dans ce travail, une étude théorique systématique des dérivés octafunctionalisés $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, CF_3 , OH , NH_2 , COOH et OCH_3) est réalisée en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP/6-311+G(d). Les géométries optimisées, la structure électronique et les descripteurs de stabilité ont été analysés. Les résultats révèlent que les groupes fortement attracteurs (Cl , CF_3 et COOH) induisent une contraction du squelette Si-O et renforcent la stabilité thermodynamique. L'analyse des écarts HOMO-LUMO, des énergies de stabilisation isodésimiques (ISE) et des indices NICS(0) confirme une haute stabilité électronique sans caractère aromatique. Une étude thermochimique composite G3B3 sur $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$, $\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$ et $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$ établit l'ordre de stabilité : $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$. Ces résultats fournissent des règles de conception rationnelle indispensables pour l'ingénierie de nouveaux nanomatériaux hybrides sur mesure.

Mots-clés : Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) ; DFT ; stabilité thermodynamique ; HOMO–LUMO gap.

Abstract

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) represent a fundamental class of organic–inorganic hybrid nanostructures. However, a comprehensive understanding of how peripheral electronic effects modulate the intrinsic stability of the inorganic cage remains lacking. Herein, a systematic Density Functional Theory (DFT) study of octafunctionalized derivatives $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, CF_3 , OH , NH_2 , COOH , and OCH_3) was performed at the B3LYP/6-311+G(d) level. Structural parameters, electronic descriptors, and thermodynamic stabilities were systematically evaluated. Strong electron-withdrawing groups (Cl , CF_3 , and COOH) induce framework contraction and enhance thermodynamic cage stabilization. HOMO-LUMO gaps, isodesmic stabilization energies (ISE), and $\text{NICS}(0)$ values demonstrate high electronic robustness and non-aromatic character. High-level G3B3 thermochemical calculations on $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$, $\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$, and $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$ establish the stability order: $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$. These insights offer precise design guidelines for tailoring novel functional hybrid materials.

Keywords : Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); DFT; Thermodynamic Stability; HOMO–LUMO Gap.

*Auteur correspondant: Jules Tshishimbi Muya, (julescmuya.tmuya@gmail.com). Tél. : (+243) 808711667

<https://orcid.org/0000-0003-4527-2619>; Reçu le 21/07/2026; Révisé le 12/08/2026 ; Accepté le 03/09/2029

DOI: <https://doi.org/10.59228/rcst.026.v5.i3.340>

Copyright: ©2026 Lumu et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License (CC-BY-NC-SA 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

1. Introduction

Les polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) sont devenus des briques élémentaires essentielles pour l'élaboration de nanomatériaux et de polymères hybrides en raison de leurs architectures en cage uniques et de leurs propriétés physicochimiques hautement modulables (Yu et al., 2010; Ni et al., 2011; Bassindale et al., 2003; Muya et al., 2015; Hillson et al., 2005; Ghanbari et al., 2011; Fabritz et al., 2010; Fabritz et al., 2013; DeArmitt, 2010; Gushikem et al., 2008; Perrin et al., 2013; Hu et al., 2013; Kumar et al., 2013; Kanehashi et al., 2013; Hossain et al., 2010; Marcolli et al., 1997; Dilger et al., 2000; Mattori et al., 2000; Greeley et al., 1998). Possédant la formule empirique générale $R_nSi_nO_{1.5n}$, où n est un entier pair (Muya et al., 2025; Kuo & Chang, 2011), ces structures organo-inorganiques se répartissent en architectures aléatoires, en échelle (ladder) ou en cages bien définies [4,21]. Parmi celles-ci, les octasilsesquioxanes cubiques ($n = 8$) présentent un intérêt particulier, car leurs sites silicium offrent des positions précises pour la fonctionnalisation périphérique (Dutkiewicz et al., 2009).

En modulant la nature chimique des substituants R , il est possible de contrôler de manière systématique la solubilité, l'hydrophobicité ainsi que la réponse thermique du cœur moléculaire, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications allant des nanotechnologies à la nanomédecine et à la vectorisation ciblée de médicaments (Shockey et al., 1999; Ghanbari et al., 2011). Sur le plan structural, le cœur cubique Si_8O_{12} (Fabritz et al., 2013) appartient au groupe ponctuel Oh , présentant ainsi une analogie étroite avec les fullerènes tels que le C_{60} , archétype de symétrie Ih . À l'instar des fullerènes, les cages POSS renferment une cavité interne (DeArmitt, 2010), bien que significativement plus petite, pouvant accueillir certaines espèces spécifiques, telles qu'un ion fluorure non coordonné.

Malgré les voies de synthèse bien établies de l'octahydridosilsesquioxane ($Si_8H_8O_{12}$) et de ses dérivés (Gushikem et al., 2008; Feher & Budzichowski, 1991; Day et al., 1985), une compréhension fondamentale, à l'échelle électronique, de leur liaison chimique, de leur stabilité intrinsèque et de leur réactivité demeure indispensable pour prédire et concevoir de nouveaux matériaux aux propriétés ciblées, à l'instar des dérivés de fullerènes et des

dendrimères fonctionnalisés (Hahn et al., 2007; Nierengarten, 2000). Bien que les fullerènes et les dendrimères aient suscité un intérêt scientifique considérable, leur commercialisation n'a pas encore atteint le niveau de succès observé pour les matériaux à base de POSS.

Les fullerènes et les POSS sont tous deux des molécules creuses de type cage. Toutefois, dans le cas des POSS, la cavité interne est trop réduite pour accueillir des molécules ou des atomes de grande taille (Park et al., 2004). La présence d'un ion fluorure non coordonné à l'intérieur de la cage de plusieurs octasilsesquioxanes a néanmoins été mise en évidence par analyse cristallographique aux rayons X (Taylor et al., 2012). Le mécanisme d'insertion de F^- dans les octasilsesquioxanes conduisant à la formation de POSS endohédraux a été proposé par Muya et ses collaborateurs (Muya et al., 2015).

Bien que les voies de synthèse et les stabilités thermiques macroscopiques des dérivés d'octahydridosilsesquioxane ($Si_8H_8O_{12}$) soient documentées pour certains complexes spécifiques [30], la plupart des études antérieures se sont limitées à des caractérisations empiriques ou à des descriptions structurales isolées. Il existe ainsi une lacune scientifique majeure (knowledge gap) concernant la description quantitative, à l'échelle électronique, du rôle joué par la nature des substituants périphériques (R) sur la redistribution de la densité électronique au sein du squelette inorganique Si_8O_{12} . De plus, les grandeurs thermochimiques fondamentales (énergies d'atomisation, enthalpies de formation) et la résistance électronique intrinsèque de la cage restent insuffisamment quantifiées dans la littérature.

Dans cette étude, nous émettons l'hypothèse que l'introduction de substituants périphériques présentant un fort effet inductif attracteur d'électrons (Cl , CF_3 et $COOH$) induit une polarisation accentuée des liaisons internes $Si-O$, provoquant une contraction du squelette inorganique qui stabilise thermodynamiquement la cage et augmente son écart énergétique HOMO-LUMO par rapport aux substituants électrodonneurs (NH_2 et OCH_3).

Pour vérifier cette hypothèse, ce travail propose une étude théorique systématique des silsesquioxanes octafonctionnalisés $Si_8R_8O_{12}$ ($R=Cl$, CF_3 , OH , NH_2 , $COOH$ et OCH_3) en chimie quantique DFT au niveau B3LYP/6-311+G(d). Les objectifs spécifiques sont :

- Evaluer l'influence de la nature électronique et stérique des substituants sur les paramètres géométriques (distances Si-O, angles O-Si-O et Si-O-Si) et sur la symétrie de cage.
- Quantifier la stabilité électronique et le comportement magnétique local à l'aide des écarts HOMO-LUMO, des énergies de stabilisation isodésimiques (ISE) et des indices NICS (0).
- Déterminer avec précision, via la méthode composite G3B3 sur les systèmes modèles (R=H, Li et F), les paramètres thermochimiques fondamentaux (TAE, ΔH , ΔG) afin de fournir un cadre prédictif rationnel pour la conception de nouveaux nanomatériaux hybrides.

Ces résultats visent à fournir un cadre prédictif pour la conception rationnelle de dérivés fonctionnalisés de POSS présentant des propriétés d'usage spécifiquement ciblées.

2. Matériel et méthodes

2.1. Analyse de la structure électronique et des liaisons

La [figure 1](#) présente la géométrie optimisée de $\text{Oh-Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ optimisée au niveau B3LYP/6-311+G(d).

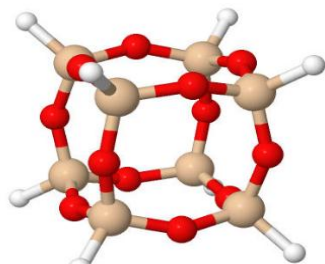


Figure 1. Géométrie de $\text{Oh-Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ optimisée au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Tous les calculs de chimie quantique à spins restreints (RB3LYP) et non restreints (UB3LYP) ont été effectués avec la suite logicielle Gaussian 16 ([Frisch et al., 2009](#)) (Révision C.01), et la visualisation des structures ainsi que des orbitales a été réalisée via GaussView 6.0 ([Dennington et al., 2009](#)).

Les optimisations géométriques de l'octahydridosilsesquioxane cubique ($\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$) et de ses dérivés ($\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$) ont été effectuées au niveau B3LYP/6-311+G(d) ([Becke, 1993](#)). La fonctionnelle hybride B3LYP a été retenue car elle reproduit avec une excellente précision la géométrie et la flexibilité des liaisons siloxanes (Si-O-Si) dans les cages polyédriques ([Muya et al., 2015](#); [Marcolli et al., 1997](#)), tout en assurant une parfaite cohérence méthodologique avec les calculs composites G3B3

utilisés pour la thermochimie ([Baboul et al., 1999](#)). Afin de garantir une convergence rigoureuse et d'éliminer le bruit numérique, les critères d'optimisation et de convergence SCF très stricts Opt=Tight et SCF=Tight (10-8 a.u.) ont été appliqués, associés à une grille d'intégration numérique Ultrafine (99 couches radiales, 590 points angulaires).

Des calculs de fréquences vibrationnelles ont été réalisés au même niveau de théorie que celui utilisé pour les optimisations géométriques afin de vérifier que toutes les structures obtenues correspondent à de véritables minima locaux sur la surface d'énergie potentielle, caractérisés par l'absence de fréquences imaginaires.

La nature des liaisons internes Si-O et externes Si-R a été analysée à l'aide de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) de Bader ([Bader, 2009](#); [Matta, 2003](#); [Bader, 2007](#); [Bader et al., 2007](#); [Bader, 1985](#)), telle qu'implantée dans le programme Multiwfn (Version 3.8) (Version 3.8) ([Tian & Chen, 2012](#)). Les caractéristiques topologiques ont été évaluées aux points critiques de liaison (Bond Critical Points, BCPs) situés le long des chemins de liaison correspondants. Les principaux paramètres calculés à chaque BCP comprennent la densité électronique, directement corrélée à la force et à la longueur de la liaison ([Matta & Boyd, 2007](#)), ainsi que le Laplacien de la densité électronique, utilisé pour distinguer les régions de concentration locale de charge de celles caractérisées par une déplétion électronique ([Bader, 2007](#); [Bader et al., 2007](#); [Bader, 1990](#)).

L'approche QTAIM a été appliquée avec succès à de nombreux systèmes chimiques afin de décrypter des interactions non covalentes ainsi que des modes de liaison complexes, notamment dans les complexes endohédraux de type $\text{P}_4@\text{B}_{80}$ ([Muya et al., 2011](#)) et dans les complexes faiblement liés par des interactions de Van der Waals. Il convient de souligner que, bien que la cage creuse de type buckyball boré B_{80} ait été prédite théoriquement il y a près de deux décennies ([Muya et al., 2011](#)), son existence a récemment été confirmée expérimentalement par spectroscopie photoélectronique d'anions ([Bone & Bader, 1996](#)).

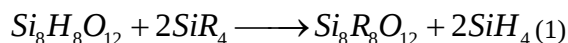
2.2. Thermochimie

Afin d'élucider les facteurs fondamentaux gouvernant la stabilité structurale des octasilsesquioxanes cubiques, les enthalpies standards de formation, les énergies libres standards de Gibbs de formation et les entropies standards de formation de $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$, $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$ et $\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$ ont été déterminées à 298 K. Ces paramètres thermochimiques décrivent les

variations énergétiques associées à la formation d'une mole de $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ à partir de ses constituants élémentaires (Si, O et R) dans leurs états standards. Ils ont été calculés à l'aide de la méthode composite de chimie quantique G3B3 (Baboul et al., 1999). Par ailleurs, les énergies totales d'atomisation (TAE), les énergies d'ionisation adiabatiques (AIE) et les affinités électroniques adiabatiques (AEA) ont été évaluées pour l'ensemble des systèmes à l'aide du protocole G3B3 ainsi qu'au niveau B3LYP/6-311+G(d). Les valeurs de l'AIE et de l'AEA ont été obtenues à partir des différences d'énergie électronique entre les espèces neutres optimisées et leurs ions radicaux correspondants, selon les relations : $\text{AIE} = E(\text{cation}) - E(\text{neutre})$ et $\text{AEA} = E(\text{neutre}) - E(\text{anion})$.

Les géométries des états neutres et chargés à couche ouverte du cœur octahydridosilsesquioxane ont été optimisées à l'aide de l'approche non restreinte UB3LYP/6-311+G(d). En raison de la taille moléculaire importante de l'ensemble des systèmes étudiés (environ 27 molécules), les calculs G3B3, particulièrement coûteux en temps de calcul, ont été limités à $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$, $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$ et $\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$. Ce sous-ensemble a été choisi afin de comparer systématiquement les effets électroniques de substituants fortement électronégatifs (F) et fortement électropositifs (Li) sur la cage de polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS).

Pour les autres dérivés de POSS, les stabilités thermodynamiques ont été évaluées à l'aide de schémas réactionnels isodésmiques [47,48]. Ces réactions exploitent la conservation rigoureuse des types de liaisons et des états de coordination afin de réduire les erreurs systématiques inhérentes aux méthodes de calcul quantique. Les stabilités thermodynamiques relatives ont été estimées à partir de la transformation isodésmique hypothétique suivante :



L'énergie de stabilisation isodésmique correspondante (ISE) est définie comme la différence entre les énergies électroniques des produits et des réactifs :

$$\text{ISE} = E(\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}) + 2 E(\text{SiH}_4) - E(\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}) - 2 E(\text{SiR}_4) \quad (2)$$

L'utilisation de ce schéma conservant les types de liaisons permet d'accéder de manière fiable aux stabilités relatives tout en réduisant considérablement le coût de calcul. Ainsi, ces grandeurs ont pu être obtenues avec précision au niveau de théorie B3LYP/6-

311+G(d), sans recourir systématiquement aux méthodes composites beaucoup plus exigeantes sur le plan computationnel.

2.3. Validation du protocole de calcul

Afin d'évaluer la fiabilité quantitative du niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d), le tableau I présente les paramètres géométriques optimisés du composé de référence $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ ont été comparés aux données expérimentales de diffraction des rayons X (R-X) issues de la littérature (Day et al., 1985; Taylor et al., 2012; Calzaferri et al., 1993; Larsson, 1960).

Tableau I. Validation des paramètres géométriques de $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ calculés au niveau B3LYP/6-311+G(d) par comparaison avec les données expérimentales de diffraction des rayons X.

Paramètres	Experimental (Rayons X)	B3LYP/6-311+G(d)	Erreur moyenne absolue (MAE)
Distance Si-O (Å)	1,619-1,628	1,644	0,018
Angle O-Si-O (°)	109,1-110,2	108,9	0,800
Angle Si-O-Si (°)	148,0-150,0	149,5	0,500

MAE inférieure à 0,02 Å sur les distances de liaison et inférieur à 1° sur les angles confirme la haute précision du protocole théorique retenu pour prédire la structure des cages POSS.

3. Résultats et discussion

3.1. Géométries moléculaires et propriétés de la liaison

Les géométries optimisées représentatives des structures POSS fonctionnalisées sont présentées à la

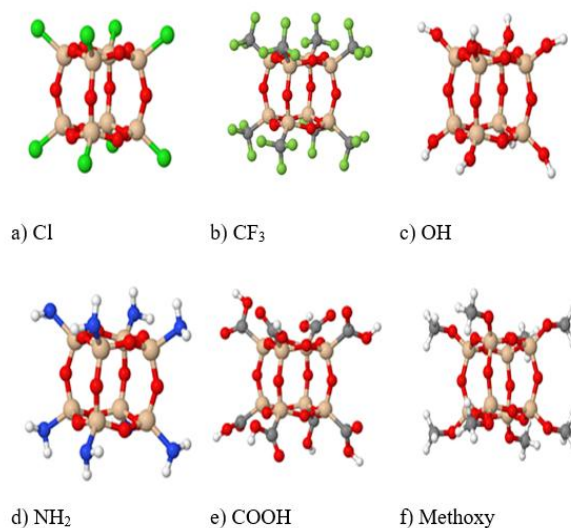


Figure 2. Géométries optimisées représentatives des POSS octasubstitués calculées au niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d).

Les géométries d'équilibre calculées, les longueurs de liaison, les angles de liaison ainsi que les groupes ponctuels moléculaires des dérivés octasubstitués de silsesquioxane ($\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$) sont résumés dans le [tableau I](#). Alors que le composé parent $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ et plusieurs de ses dérivés conservent la cage octaédrique hautement symétrique caractéristique (Oh), certains substituants adoptent des orientations qui perturbent cette symétrie. Cette modification conduit à une réduction de symétrie vers des groupes ponctuels de plus faible ordre, notamment D_{4h}, D₄, S₄ et C₁. Cette diminution de symétrie est principalement attribuée à une distorsion de type pseudo-Jahn-Teller affectant l'ossature de la cage.

La substitution des atomes d'hydrogène de la cage par des groupes électronégatifs tels que le chlore (Cl), le trifluorométhyle (CF_3), l'hydroxyle (OH), l'amine (NH_2), le carboxyle (COOH) ou le méthoxy (OCH_3) influence significativement la géométrie interne du réseau Si-O. Alors que les dérivés chloré et trifluorométhylé conservent la symétrie octaédrique Oh, les substituants plus volumineux ou capables d'établir des interactions intramoléculaires, tels que COOH , OH, NH_2 et OCH_3 , induisent une déformation de la cage et une réduction de la symétrie moléculaire.

Tableau II. Paramètres géométriques (longueurs de liaison en Å, angles de liaison en degrés) et groupes ponctuels moléculaires des silsesquioxanes octasubstitués ($\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$) optimisés au niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d).

R	Si-O(Å)	Si-R(Å)	Si-Si(Å)	O-Si-O(°)	Si-O-Si(°)	Sym
Cl	1,633	2,02	3,152	108,9	149,5	O _h
CF ₃	1,636	1,917	3,149	109,4	148,5	O _h
COOH	1,636-1,640	1,907-1,908	3,160	109,0-109,5	146,7-150,3	C ₁
OH	1,632-1,639	1,635	3,132-3,142	108,4-110,7	145,7-147,9	D ₄
Methoxy	1,624-1,642	1,624	3,129-3,189	108,1-109,7	144,5-157,3	D _{4h}
NH ₂	1,637-1,650	1,702	3,163-3,171	106,7-111,9	149,2-149,7	S ₄

À l'inverse, les substituants fortement électronégatifs ou polaires influencent significativement la géométrie de la cage silsesquioxane. Pour les dérivés contenant des groupes chlorés (Cl), trifluorométhyles (CF_3), hydroxyles (OH), amines (NH_2), carboxyles (COOH) ou méthoxy (OCH_3), les longueurs de liaison Si-O dépendent à la fois de la nature électronique du substituant et de son aptitude à induire des interactions stériques ou électroniques au voisinage de la cage.

Les groupes fortement attracteurs d'électrons, tels que Cl et CF_3 , entraînent une contraction du squelette interne Si-O. Ainsi, les longueurs de liaison Si-O calculées pour $\text{Si}_8\text{Cl}_8\text{O}_{12}$ (1,633 Å) et $\text{Si}_8(\text{CF}_3)_8\text{O}_{12}$ (1,636 Å) sont inférieures à celle observée pour le

composé parent $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ (1,644 Å). Les longueurs de liaison Si-O calculées montrent une légère contraction de l'ossature interne par rapport au composé parent. Par exemple, les distances Si-O dans $\text{Si}_8\text{Cl}_8\text{O}_{12}$ (1,633 Å) et $\text{Si}_8(\text{CF}_3)_8\text{O}_{12}$ (1,636 Å) sont inférieures à celles observées dans $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ (1,644 Å). Les dérivés hydroxylé et méthoxylé présentent les variations les plus importantes, avec des longueurs Si-O comprises respectivement entre 1,632 et 1,639 Å pour $\text{Si}_8(\text{OH})_8\text{O}_{12}$ et entre 1,624 et 1,642 Å pour $\text{Si}_8(\text{OCH}_3)_8\text{O}_{12}$. Cette dernière valeur minimale (1,624 Å) correspond à la plus courte liaison Si-O observée parmi les systèmes étudiés.

Les dérivés aminé et carboxylé présentent également une certaine dispersion des distances Si-O, comprises respectivement entre 1,637-1,650 Å et 1,636-1,640 Å, traduisant une légère déformation locale de la cage. De manière générale, les substituants attracteurs d'électrons, tels que Cl, CF_3 et COOH , favorisent une contraction modérée du squelette Si-O, tandis que les groupes capables de participer à des interactions électroniques ou stériques plus complexes, comme NH_2 , OH et OCH_3 , conduisent à une plus grande diversité géométrique et à un abaissement de la symétrie moléculaire. Les paramètres géométriques et groupes de symétrie sont regroupés dans le [tableau II](#).

composé parent $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ (1,644 Å). Les groupes carboxyles (COOH), également caractérisés par un fort effet attracteur, conduisent à des distances Si-O comprises entre 1,636 et 1,640 Å, confirmant leur tendance à favoriser une légère contraction de la cage.

Les dérivés hydroxylés et méthoxylés présentent une plus grande dispersion des longueurs de liaison Si-O, respectivement comprises entre 1,632–1,639 Å et 1,624–1,642 Å. Cette variabilité reflète la flexibilité conformationnelle de ces substituants ainsi que leur capacité à modifier localement la distribution électronique du réseau Si-O. Le dérivé méthoxy présente notamment la liaison Si-O la plus courte observée parmi les systèmes étudiés (1,624 Å),

suggérant une interaction électronique particulièrement favorable avec l'ossature de la cage.

Dans le cas du dérivé aminé, les distances Si–O varient entre 1,637 et 1,650 Å. Cette plage plus étendue traduit l'influence combinée du caractère donneur d'électrons du groupe NH₂ et des effets stériques associés à son orientation autour de la cage. Par ailleurs, ce composé adopte une symétrie S₄, indiquant une distorsion plus marquée de la structure par rapport aux dérivés conservant la symétrie octaédrique.

D'un point de vue mécanistique, les substituants attracteurs d'électrons tels que Cl, CF₃ et COOH tendent à contracter les liaisons Si–O tout en augmentant simultanément les angles O–Si–O. Ces variations géométriques couplées sont en accord avec les observations expérimentales rapportées par Calzaferri et ses collaborateurs (Calzaferri et al., 1993; Calzaferri et al., 1996), qui ont montré que les angles O–Si–O dans les octahétérosilsesquioxanes sont inversement proportionnels aux longueurs des liaisons Si–O adjacentes.

Cette contraction du squelette Si–O observée sous l'effet de substituants fortement électroattracteurs (CF₃, Cl et COOH) est en parfait accord avec les récentes analyses théoriques sur les cages organosiliciées (Muya et al., 2015; Muya et al., 2025). L'attraction électronique exercée par le substituant augmente le caractère ionique partiel de la liaison Si–O, renforçant l'attraction électrostatique entre les atomes de silicium et d'oxygène et provoquant un raccourcissement mesurable des liaisons internes du cœur inorganique.

3.2. Stabilité des silsesquioxanes octafonctionnalisés Si₈R₈O₁₂

Afin d'évaluer la stabilité structurale et électronique des dérivés octafonctionnalisés de silsesquioxane (Si₈R₈O₁₂), plusieurs paramètres énergétiques et électroniques ont été analysés. L'étude porte notamment sur les énergies électroniques totales, les écarts énergétiques entre les orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO), les plus basses fréquences vibrationnelles, les énergies de référence dynamiques, les énergies de stabilisation isodésimiques ainsi que les propriétés magnétiques locales de la cage. Ces différents paramètres permettent d'établir une relation entre la nature des substituants périphériques et la stabilité intrinsèque de l'architecture POSS. Les résultats des calculs obtenus au niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d) sont regroupés dans le [tableau III](#).

Tableau III. Propriétés électroniques, vibrationnelles, de stabilisation et d'aromaticité calculées au niveau B3LYP/6-311+G(d)

R	E _{tot}	H-L gap	LF	E _{SIR4}	ISE	NICS
CF ₃	-5922.125064	8.46	23.08	-1640.475139	-49.97	-0.24
Cl	-6902.48162	7.95	26.02	-2130.60422	-11.77	-1.06
NH ₂	-3668.148420	6.51	51.45	-513.433367	-16.73	-0.195
OH	-3826.661407 ⁱ	8.22	35.54	-592.910524	-19.42	-0.93
COOH	-4733.884622	6.48	12.02	-1046.31043	-5.86	-0.90
OCH ₃	-4141.607309	7.56	17.17	-750.163632	-16.08	-1.13

Les énergies électroniques totales calculées, les écarts énergétiques HOMO-LUMO, les plus basses fréquences vibrationnelles, les énergies de stabilisation isodésimiques (ISE) ainsi que les déplacements chimiques indépendants du noyau (NICS(0)) calculés au centre de la cage sont regroupés dans le [tableau III](#).

Les valeurs d'ISE obtenues indiquent que la formation des silsesquioxanes octafonctionnalisés étudiés est thermodynamiquement favorable et fortement exothermique. Les dérivés fonctionnalisés par des groupes fortement électronégatifs tels que le trifluorométhyle (CF₃) et le chlore (Cl) présentent une stabilisation importante de la cage, résultant des effets inductifs attracteurs d'électrons exercés par ces substituants. Ces résultats montrent que la nature électronique des groupes périphériques joue un rôle déterminant dans la stabilité thermodynamique de l'architecture POSS.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières révèle que les dérivés Si₈(CF₃)₈O₁₂ et Si₈Cl₈O₁₂ possèdent des propriétés électroniques compatibles avec une bonne stabilité chimique, caractérisée par des écarts HOMO-LUMO relativement élevés. En revanche, le dérivé aminé Si₈(NH₂)₈O₁₂ présente une modification plus importante de la structure électronique en raison du caractère donneur d'électrons du groupe NH₂, ce qui entraîne une diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO par rapport aux dérivés halogénés.

Afin d'évaluer le comportement magnétique et l'éventuelle délocalisation électronique au sein de l'ossature inorganique, les valeurs de NICS(0) ont été calculées au centre géométrique de la cage. Les valeurs obtenues restent proches de zéro pour l'ensemble des dérivés étudiés, indiquant l'absence de courant de cycle significatif. Ces faibles réponses magnétiques suggèrent que les architectures polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) présentent un comportement essentiellement non aromatique.

Cette absence d'aromaticité est cohérente avec les observations rapportées dans la littérature, où l'analyse des densités de courant de cycle induites dans la cage $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ a montré que cette structure ne présente pas de caractère aromatique marqué, mais plutôt un très faible courant de cycle diatropique.

L'obtention d'écarts énergétiques HOMO-LUMO élevés (6.51 à 8.46 eV) pour l'ensemble des dérivés confirme la remarquable inertie électronique et la stabilité chimique des structures $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ face aux attaques nucléophiles et électrophiles, surpassant largement la stabilité des polymères organiques conventionnels. De plus, les valeurs de NICS (0) proches de zéro (-0.2 à -1.0 ppm) corroborent les travaux récents de Muya et al. (2025) sur l'instabilité pseudo-Jahn-Teller des cages siloxanes, confirmant que le cœur Si_8O_{12} se comporte comme un isolant électronique tridimensionnel plutôt que comme un système conjugué ou aromatique.

Les travaux de Muya et al. (2021) ont montré que l'analyse des cartes de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) montre une forte accumulation de charge négative localisée sur les atomes d'oxygène du squelette de la cage ainsi que sur les hétéroatomes périphériques (Cl, O et N), tandis que les centres Si présentent un potentiel positif marqué. L'analyse des charges NBO confirme un transfert de charge des atomes de silicium vers la cage et les substituants attracteurs. L'analyse NCI (Non-Covalent Interactions) révèle l'existence d'interactions répulsives stériques faibles au centre des cycles à 4 chaînons Si_2O_2 , équilibrées par des liaisons Si-O hautement polarisées.

3.3. Paramètres thermochimique de $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$, $\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$ et $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$

Afin d'évaluer l'influence des propriétés électroniques des substituants sur la stabilité des polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), nous avons comparé les données thermochimiques des structures $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ portant des groupes fonctionnels fortement électronégatifs ($\text{R} = \text{F}$) et électropositifs ($\text{R} = \text{Li}$) avec le système de référence hydrogéné $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{H}$). Le tableau IV regroupe les énergies totales d'atomisation calculées (TAE), les enthalpies standards de réaction (ΔH) et les énergies libres standards de Gibbs de formation (ΔG) à 298 K, obtenues au niveau de théorie composite G3B3.

D'après ces profils thermochimiques, la stabilité thermodynamique suit l'ordre décroissant suivant : $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$. Cette tendance indique clairement qu'une augmentation de l'électronégativité des substituants R améliore

fortement la stabilité structurale et thermodynamique de l'architecture $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$. L'énergie totale d'atomisation (TAE) de $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ est particulièrement élevée, avec une valeur calculée de $3364 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à l'aide de la méthode composite G3B3. Cette valeur importante représente l'énergie totale nécessaire pour rompre complètement toutes les liaisons Si-O et Si-H, transformant ainsi la cage moléculaire en atomes isolés à l'état gazeux (Si, H et O).

Ainsi, la TAE constitue un indicateur direct de la robustesse moléculaire intrinsèque ainsi que de la force des différentes liaisons présentes dans les structures étudiées (Si-O, Si-F, Si-Li et Si-H). Le tableau IV présente l'énergie d'atomisation.

Table IV. Énergies d'atomisation, enthalpies et énergies libres de Gibbs relatives des structures $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Li}, \text{F}$) à 298 K, calculées au niveau G3B3.

Molécules	TAE	ΔH	ΔG
$\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$	0.00	0.00	0.00
$\text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$	-422	316	316
$\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12}$	546	-809	-787

La formation de la cage $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$ est hautement spontanée et exothermique, favorisée par une forte polarisation des liaisons covalentes, laquelle est davantage renforcée par la fluoration mais diminuée par la lithiation. L'analyse électronique révèle une énergie d'ionisation adiabatique (AIE) proche de celle du quartz- α (9,93 eV) (Griscom, 1977), ainsi qu'une affinité électronique ($\text{EA} = 6,69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparable au déficit électronique caractéristique du bore. Toutefois, la cage conserve une stabilité structurale grâce aux doublets électroniques non liants occupés des atomes d'oxygène.

L'ordre de stabilité thermodynamique établi ($\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12}$) montre que la fluoration maximale de la cage confère une stabilisation exceptionnelle ($\text{TAE} = +546 \text{ kcal/mol}$ par rapport au composé parent). Ce résultat est cohérent avec les observations expérimentales faites sur les silsesquioxanes fluorés encapsulant des anions (Bassindale et al., 2003; Taylor et al., 2012), où la forte polarisation des liaisons Si-F renforce la rigidité globale de l'architecture cage, ouvrant des perspectives prometteuses pour le développement de nanomatériaux hybrides à haute résistance thermique.

4. Conclusion

Dans ce travail, une étude théorique systématique par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP/6-311+G(d)) et méthode composite de

haute précision (G3B3) a permis de décrypter les relations structure-stabilité au sein d'une série de silsesquioxanes octa-fonctionnalisés $\text{Si}_8\text{R}_8\text{O}_{12}$. L'originalité de cette étude réside dans la quantification explicite de l'effet électronique des substituants périphériques (R) sur la stabilité thermodynamique et la redistribution électronique de la cage inorganique Si_8O_{12} . Les résultats démontrent que les groupes fortement attracteurs d'électrons (CF_3 , Cl et COOH) induisent une contraction modérée des liaisons internes Si-O tout en élargissant l'écart énergétique HOMO-LUMO (6,51 à 8,46 eV) et en maximisant l'exothermicité des réactions isodésimiques. Les calculs G3B3 établissent formellement l'ordre de stabilité thermodynamique : $\text{Si}_8\text{F}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{12} > \text{Si}_8\text{Li}_8\text{O}_{12}$. De plus, les faibles valeurs de NICS(0) prédisent de manière univoque l'absence de caractère aromatique ou de courant de cycle significatif au cœur du squelette siloxane.

Bien que ce protocole théorique offre une description quantique rigoureuse, certaines limites subsistent. L'ensemble des calculs a été réalisé en phase gazeuse sans prise en compte explicite des effets de solvant ni des forces d'empilement cristallin intermoléculaires, lesquelles peuvent influencer la conformation des substituants volumineux (COOH et OCH_3) à l'état solide.

Ces conclusions fournissent un cadre prédictif rationnel pour le design de nouveaux nanomatériaux hybrides. Sur le plan pratique, ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour :

- La conception de polymères hybrides à haute stabilité thermique pour l'aéronautique et le spatial.
- Le développement de nanoréservoirs fonctionnalisés et de systèmes de vectorisation ciblée en nanomédecine.
- L'ingénierie de cages endohédrales fluorées destinées au stockage d'énergie et à la capture d'espèces anioniques.

Remerciements

Les auteurs remercient le Prof Mireille Bilonda pour nous avoir facilité l'accès au centre de calcul de haute performance sud-africain (CHPC).

Financement

Les auteurs déclarent n'avoir reçu aucun financement extérieur.

Conflits d'intérêts

Les auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêts.

Considérations d'Éthique

Cette étude est exclusivement théorique et repose sur des calculs de chimie quantique. Elle n'implique ni sujets humains, ni animaux, ni échantillons biologiques, ni données personnelles. Par conséquent, aucune approbation d'un comité d'éthique n'était requise.

Contributions des auteurs

Le manuscrit a été rédigé grâce à la contribution de l'ensemble des auteurs, qui ont tous approuvé sa version finale.

L.N.L. : collecte des données, rédaction de la première version du manuscrit.

C.T.M. : analyse formelle, et révision du manuscrit.

J.T.M. : conceptualisation, supervision, validation des données, et révision du manuscrit.

ORCID des Auteurs

Mukeba T.C.: <https://orcid.org/000-0001-9165-914X>;

Lumu N.L.: N/A

Muya T. J.: <https://orcid.org/0000-0003-4527-2619>.

Références bibliographiques

- Baboul, A. G., Curtiss, L. A., Redfern, P. C., & Raghavachari, K. (1999). Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *The Journal of Chemical Physics*, 110, 7650–7657.
- Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18, 9–15.
- Bader, R. F. (1990). *Atoms in molecules: A quantum theory*. Clarendon Press.
- Bader, R. F. (2007). Everyman's derivation of the theory of atoms in molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 7966–7972.
- Bader, R. F. (2009). Bond paths are not chemical bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 10391–10396.
- Bader, R. F., Hernandez-Trujillo, J., & Cortes-Guzman, F. (2007). Chemical bonding: From Lewis to atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 28, 4–14.
- Bassindale, A. R., Pourny, M., Taylor, P. G., Hursthouse, M. B., & Light, M. E. (2003). Fluoride-ion encapsulation within a

- silsesquioxane cage. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3488–3490.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 1372–1377.
- Bone, R. G. A., & Bader, R. F. W. (1996). Identifying and analyzing intermolecular bonding interactions in van der Waals molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 10892–10911.
- Calzaferri, G., Imhof, R., & Tornroos, K. W. (1993). Synthesis and crystal-structure of [Co(Co)₄(H₇Si₈O₁₂)]—A new-type of monosubstituted octanuclear silsesquioxane with a silicon cobalt bond. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 24, 3741–3748.
- Calzaferri, G., Marcolli, C., Imhof, R., & Tornroos, K. W. (1996). The monophenylhydrosilasesquioxanes PhH(n–1)Si(n)O(1.5n) where n = 8 or 10. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 15, 3313–3322.
- Day, V. W., Klemperer, W. G., Mainz, V. V., & Millar, D. M. (1985). Molecular building-blocks for the synthesis of ceramic materials—Si₈O₁₂. *Journal of the American Chemical Society*, 107, 8262–8264.
- DeArmitt, C. (2010). Properties and applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes. In *POSS handbook* (pp. 1–28). Phantom Plastics.
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). *GaussView* (Version 5) [Computer software]. Semichem, Inc.
- Dilger, H., Roduner, E., Scheuermann, R., Major, J., Schefzik, M., Stosser, R., Pach, M., & Fleming, D. G. (2000). Mass and temperature effects on the hyperfine coupling of atomic hydrogen isotopes in cages. *Physica B*, 289, 482–486.
- Fabritz, S., Heyl, D., Bagutski, V., Empting, M., Rikowski, E., Frauendorf, H., Balog, I., Fessner, W.-D., Schneider, J. J., Avrutina, O., & Kolmar, H. (2010). Towards click bioconjugations on cube-octameric silsesquioxane scaffolds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8, 2212–2218.
- Fabritz, S., Horner, S., Avrutina, O., & Kolmar, H. (2013). Bioconjugation on cube-octameric silsesquioxanes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 11, 2224–2236.
- Feher, F. J., & Budzichowski, T. A. (1991). Heterosilsesquioxanes—Synthesis and characterization of Group-15 containing polyhedral oligosilsesquioxanes. *Organometallics*, 10, 812–815.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al. (2009). *Gaussian 09* (Revision D.01) [Computer software]. Gaussian, Inc.
- Ghanbari, H., Cousins, B. G., & Seifalian, A. M. (2011). A nanocage for nanomedicine: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 1032–1046.
- Greeley, J. N., Meeuwenberg, L. M., & Holl, M. M. B. (1998). Surface infrared studies of silicon silicon oxide interfaces derived from hydridosilsesquioxane clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 7776–7782.
- Griscom, D. L. (1977). Electronic structure of SiO₂—Review of recent spectroscopic and theoretical advances. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 24, 155–234.
- Gushikem, Y., Benvenutti, E. V., & Kholin, Y. V. (2008). Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices. *Pure and Applied Chemistry*, 80, 1593–1611.
- Hahn, U., Cardinali, F., & Nierengarten, J. F. (2007). Supramolecular chemistry for the self-assembly of fullerene-rich dendrimers. *New Journal of Chemistry*, 31, 1128–1138.
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., Radom, L., & Pople, J. A. (1970). Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. *Journal of the American Chemical Society*, 92, 4796–4801.
- Hillson, S. D., Smith, E., Zeldin, M., & Parish, C. A. (2005). Cages, baskets, ladders, and tubes: Conformational studies of polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 8371–8378.
- Hossain, D., Hagelberg, F., Saebo, S., & Pittman, C. U. (2010). Structures, stabilities and electronic properties of endo- and exohedral dodecahedral silsesquioxane (T-12-POSS) nanosized complexes with atomic and ionic species. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20, 424–444.
- Hu, J. K., Li, L., Zhang, S. W., Gong, L. B., & Gong, S. L. (2013). Novel phenyl-POSS/polyurethane

- aqueous dispersions and their hybrid coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, *130*, 1611–1620.
- Kanehashi, S., Tomita, Y., Obokata, K., Kidesaki, T., Sato, S., Miyakoshi, T., & Nagai, K. (2013). Effect of substituted groups on characterization and water vapor sorption property of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing methacryl polymer membranes. *Polymer*, *54*, 2315–2323.
- Konschin, H. (1983). Calculations of isodesmic reaction energies using STO-3G fully optimized molecular structures of phenol, catechol, anisole, guaiacol and veratrole. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *14*, 225–228.
- Kumar, B. P., Vijaykumar, B. V. D., Raghavan, C. M., Harshavardhan, S. J., Yi, S. S., Gandhi, S., Jiang, J. Z., Jang, K., & Shin, D. S. (2013). POSS-based luminescent hybrid material for enhanced photo-emitting properties. *Journal of Materials Science*, *48*, 7533–7539.
- Kuo, S. W., & Chang, F. C. (2011). POSS related polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, *36*, 1649–1696.
- Larsson, K. (1960). The crystal structure of octahydridosilasesquioxane H₈Si₈O₁₂. *Arkiv för Kemi*, *16*, 203–208.
- Marcolli, C., Laine, P., Buhler, R., Calzaferri, G., & Tomkinson, J. (1997). Vibrations of H₈Si₈O₁₂, D₈Si₈O₁₂, and H₁₀Si₁₀O₁₅ as determined by PNS, IR, and Raman experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*, 1171–1179.
- Matta, C. F. (2003). Application of the quantum theory of atoms in molecules to selected physicochemical and biophysical problems: Focus on correlation with experiment. *Journal of Computational Chemistry*, *24*, 453–463.
- Matta, C. F., & Boyd, R. J. (2007). *The quantum theory of atoms in molecules*. Wiley.
- Mattori, M., Mogi, K., Sakai, Y., & Isobe, T. (2000). Studies on the trapping and detrapping transition states of atomic hydrogen in octasilsesquioxane using the density functional theory B3LYP method. *The Journal of Physical Chemistry A*, *104*, 10868–10872.
- Muya, J. T., Ceulemans, A., Gopakumar, G., & Parish, C. A. (2015). Jahn–Teller distortion in polyoligomeric silsesquioxane (POSS) cations. *The Journal of Physical Chemistry A*, *109*, 4237–4243.
- Muya, J. T., Ceulemans, A., & Parish, C. (2025). Instability of the octahedral symmetry in Si₈O₁₂H₈ and Ge₈O₁₂H₈: A consequence of the pseudo-Jahn–Teller effect. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *35*, 8584–8597.
- Muya, J. T., Donald, K., Ceulemans, A., & Parish, C. (2021). A comparison of the chemical bonding and reactivity of Si₈H₈O₁₂ and Ge₈H₈O₁₂: A theoretical study. *The Journal of Chemical Physics*, *154*, 164305.
- Muya, J. T., Lijnen, E., Nguyen, M. T., & Ceulemans, A. (2011). Encapsulation of small base molecules and tetrahedral/cubane-like clusters of group V atoms in the boron buckyball: A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*, 2268–2280.
- Ni, C., Ni, G., Zhang, L., Mi, J., Yao, B., & Zhu, C. (2011). Syntheses of silsesquioxane (POSS)-based inorganic/organic hybrid and the application in reinforcement for an epoxy resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, *362*, 94–99.
- Nierengarten, J. F. (2000). Fullerodendrimers: A new class of compounds for supramolecular chemistry and materials science applications. *Chemistry—A European Journal*, *6*, 3667–3670.
- Park, S. S., Xiao, C. Y., Hagelberg, F., Hossain, D., Pittman, C. U., & Saebo, S. (2004). Endohedral and exohedral complexes of polyhedral double four-membered-ring (D₄R) units with atomic and ionic impurities. *The Journal of Physical Chemistry A*, *108*, 11260–11272.
- Perrin, F. X., Panaitescu, D. M., Frone, A. N., Radovici, C., & Nicolae, C. (2013). The influence of alkyl substituents of POSS in polyethylene nanocomposites. *Polymer*, *54*, 2347–2354.
- Shockey, E. G., Bolf, A. G., Jones, P. F., Schwab, J. J., Chaffee, K. P., Haddad, T. S., & Lichtenhan, J. D. (1999). Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) macromers: New graftable POSS hydride, POSS alpha-olefin, POSS epoxy, and POSS chlorosilane macromers and POSS-siloxane triblocks.

-
- Applied Organometallic Chemistry*, 13, 311–327.
- Taylor, P. G., Bassindale, A. R., El Aziz, Y., Pourny, M., Stevenson, R., Hursthouse, M. B., & Coles, S. J. (2012). Further studies of fluoride ion entrapment in octasilsesquioxane cages: X-ray crystal structure studies and factors that affect their formation. *Dalton Transactions*, 41, 2048–2059.
- Tian, L., & Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 580–592.
- Yu, X., Zhong, S., Li, X., Tu, Y., Yang, S., Van Horn, R. M., Ni, C., Pochan, D. J., Quirk, R. P., Wesdemiotis, C., Zhang, W. B., & Cheng, S. Z. (2010). A giant surfactant of polystyrene-(carboxylic acid-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane) amphiphile with highly stretched polystyrene tails in micellar assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 16741–16744.