

有机/无机杂化纳米结构单元的空间构型研究 —— 乙烯基倍半硅氧烷梯型结构的量子力学确定*

胡立江 ** 张兴文 黄玉东 孙德智 孙 毅

(哈尔滨工业大学 应用化学系; 环境工程系; 实验力学系, 哈尔滨 150001)

摘要 利用乙烯基三甲氧基硅烷(VMS)水解缩合, 制备了有机/无机杂化纳米结构单元乙烯基倍半硅氧烷(VSSO). 采用 FTIR, NMR(^1H , ^{13}C 和 ^{29}Si)和 MALDI-TOF MS 测试, 结合 SSO 的结构通式 $\text{T}_n(\text{OH})_x(\text{OR})_y$ [$x, y = 0, 1, 2 \dots; n = 1, 2 \dots; \text{T} = \text{RSiO}_{1.5-(x+y)/2n}$]推测出具有固定分子量的水解缩合产物 VSSO 所对应的多个结构简式. 运用量子力学计算的方法, 以单一 VSSO 整体分子为模型, 得出了各种结构的几何参数(Si-O 和 Si-C 键长, Si-O-Si 和 O-Si-O 的键角)和分子体系的总能量. 根据计算结果可知, VSSO 的梯型结构较笼型结构具有较高的稳定性, 并得出 VSSO 可能的最合理、最稳定的结构类型是梯型的结论.

关键词 乙烯基三甲氧基硅烷 溶胶-凝胶法 乙烯基倍半硅氧烷 量子力学计算 MNDO

倍半硅氧烷(Silsequioxane, SSO)或多面体低聚倍半硅氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)是由带有三官能团的有机氧硅烷 $\text{RSi}(\text{OR})_3$ 类前驱体水解缩合制得. SSO 是一类完整结构通式为 $\text{T}_n(\text{T} = \text{RSiO}_{1.5}; n = 1, 2 \dots)$ 的有机/无机杂化纳米结构单元, 非完整同系结构通式可表示为 $\text{T}_n(\text{OH})_x(\text{OR})_y$ [$x, y = 0, 1, 2 \dots; \text{T} = \text{RSiO}_{1.5-(x+y)/2n}$]^[1,2]. 具有相同结构简式或相同摩尔质量的 SSO 可以有多个同分异构体, 其结构可能有无规、线形、梯型、桥型及笼型等不同类型. SSO 不同类型的结构可利用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)、核磁共振谱(NMR)及基

质辅助的激光解吸/电离-飞行时间质谱(UV-MALDI-TOF MS)综合测试结果来表征^[3]. Gribov 等^[4]以 $\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_9)_7$ 为例, 从理论上解释了 SSO 化合物的红外光谱特征峰, 其结果与实测的红外光谱数据完全一致; Zhang 等^[5]用 FTIR 和 NMR(^1H , ^{13}C 和 ^{29}Si)及其他测试手段表征和研究了多种梯型结构的 SSO; Williams 等^[6,7]在 FTIR 和 NMR(^1H , ^{13}C 和 ^{29}Si)测试的基础上, 利用 UV-MALDI-TOF MS 对由三甲氧基硅烷作前驱体得到的 SSO 化合物的摩尔质量规律性分布进行了研究, 计算和推测出符合实测摩尔质量的多形态的 SSO 结构简式.

2003-08-15 收稿, 2004-04-02 收修改稿

* 黑龙江省科技重点国际技术合作项目(批准号: WB02104)、科技重点攻关项目(批准号: GB01A2060)和哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金项目(批准号: HT. MD2002.05)

** E-mail: hulijiang@vip.sina.com

用分子动力学模拟及量子力学计算的方法, 不仅可以确定反应过程机理、反应产物的电性能及线性和非线性光学性能等^[8~11], 还可以确定多形态 SSO 单一可能的最合理、最稳定的结构类型. Earley 等^[12]用带有简单封端基团 R(如 H, CH₃ 和 Cl 等)的(RSiO_{1.5})_n作为模拟体系, 用量子力学计算研究了 SSO 体系的稳定性. 该模拟体系含有 1 个或 m 个硅氧环($m = 1, 2, \dots$), 每个硅氧环含有 3 个或 3 个以上的硅原子和与硅原子相同数量的 O 原子. 例如, 图 1(a)结构(HSiO_{1.5})₈含有 6 个相同的四硅环, 而(b)却含有相同的三、四和五硅环各 2 个. 不同 SSO 结构的相对稳定性与硅氧环的相对稳定性有关, 而硅氧环的相对稳定性取决于结构体系中的几何参数: 键长(Si-O, Si-H 或 Si-OH)和键角(Si-O-Si, O-Si-O). Pereira^[13,14]利用量子化学从头计算法, 对不同构型的 POSS 的结构, 电荷分布和能量及不同结构的稳定性进行了比较研究. 研究表明, 未成硅氧环的含四硅和五硅的 POSS 结构稳定性随着空间结构分支性的增加而降低, 双硅氧环结构的稳定性极差, 特别是双三硅氧环, 而四和六硅氧环比五硅氧环稳定, 其原因是由于空间对称性的大小作用. 不同的硅氧环具有不同的参数, 通过几何参数计算出总能量, 进而表征了 SSO 结构的相对稳定性, 这样就确定了每个 SSO 的单一结构类型.

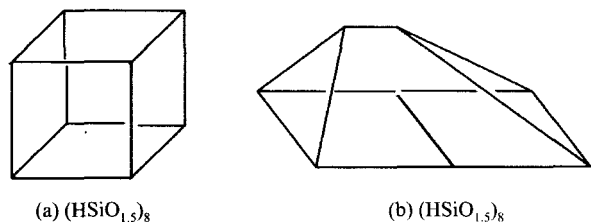


图 1

(a) 结构含有 6 个相同的四硅环; (b) 结构含有三、四和五硅环各 2 个
(图中直线交点为硅, 接 3 个氧和 1 个氢; 直线中点为氧, 接 2 个硅)

本文目的是在利用标准光谱学技术(FTIR、NMR 和 UV-MALDI-TOF MS)对多形态乙烯基倍半硅氧烷(VSSO)结构进行表征的基础上, 计算推测出该结构简式, 再利用量子力学计算的方法, 不以 m 硅氧环为单位模型, 而是以 VSSO 整体结构为模型, 对其几何

参数和总能量作进一步的计算, 以确定其可能的最合理、最稳定的结构类型.

1 实验部分

1.1 试剂

乙烯基三甲氧基硅烷(VMS, Dow Corning 9-6300): 美国道康宁公司, 97%纯度, 用作水解缩合反应的前驱体; 无水乙醇(C₂H₅OH): 天津市化学试剂一厂, 99.7%纯度, 用作溶剂; 甲酸(HCOOH): 天津市化学试剂一厂, 88wt%纯度, 用作催化剂.

1.2 合成^[15]

将 VMS 和 C₂H₅OH 按 OH/Si = 3(摩尔比)的比例加入烧杯中, 再按 HCOOH/Si = 3 ~ 6(摩尔比)添加催化剂. 混合均匀后, 在水浴锅上温度控制在 50 °C 以下进行水解缩合反应(溶胶-凝胶法). 整个水解缩合反应过程分三步进行: (1) 用保鲜膜将烧杯密封, 反应在封闭状态下持续 5 d; (2) 在保鲜膜上扎若干小孔, 反应在半封闭状态持续 2 d; (3) 取下保鲜膜, 使反应在完全敞开状态进行, 直至成黏稠状, 即得乙烯基倍半硅氧烷(VSSO).

1.3 表征

红外光谱测试采用衰减全反射方法, 在 Avatar 360 红外光谱仪(Nicolit, USA)上进行.

核磁共振谱测试在 Bruker AV 400 核磁共振仪(Bruker, Switzerland)上进行. ¹H, ¹³C 和 ²⁹Si 的共振频率分别是 399.95, 100.58 和 79.45 MHz; 振幅分别是 4.25, 25.06 和 25.06 kHz; 脉冲角分别是 6.5, 2.8 和 7.2 μs; 脉冲间隔分别是 9.33, 1.06 和 1.35 s; 共振次数分别是 8, 1311 和 3395; 二甲基亚砜作溶剂用来检测 OH 基.

质谱测试在 Biflex 型 UV-MALDI-TOF 质谱仪(Bruker, Billerica, USA)上进行. 仪器配有多样品靶和延时引出飞行时间反射分析器, 波长 337 nm、脉冲宽度为 3 ns 的脉冲氮气激光, 100 cm 飞行管被抽空到 10⁻⁵ Pa; 所有的测试均采用反射方式和阳离子检测; 样品用 THF 稀释到 0.25 mg/mL, 采用血管紧缩肽和牛胰岛素 b, 外标法校正仪器.

1.4 计算方法

利用 MALDI-TOF MS 测得 SSO 的分子量和结构通式, 计算和推测每个分子量对应的结构简式; 在 Chem3D 中画出结构简式相应的整体空间构型, 以此作为下一步计算的单位模型, 并利用 Chem3D 中 MM2 进行能量最小优化; 利用优化后分子结构的坐标, 在贵州大学量子化学计算工作站, 输入到 GaussNet 2000/Parallel (IA32-Linux-GnetPevP) 计算程序进行计算; 计算时, 采用限制性 Hartree-Fock 方法 (RHF), 利用 MNDO 模型哈密顿量的半经验模型方法计算能量, 并采用 GDIIIS/GDPIS 进行优化。

2 结果与讨论

2.1 结构预测

2.1.1 红外光谱 图 2 显示了 VMS(a) 和 VSSO(b) 的 FTIR 吸收峰数据(cm^{-1}), 证实了在 35 条件下, 水解缩合 9 d 后的产物 VSSO 的结构官能团^[16]: 3319 (Si-OH); 1085 (Si-O-Si); 1007, 968, 896 和 759 (Si-O, Si-C, O-Si-O 和 Si-O-C); 1602 和 1409 (CH=CH); 1276 (C-H)。

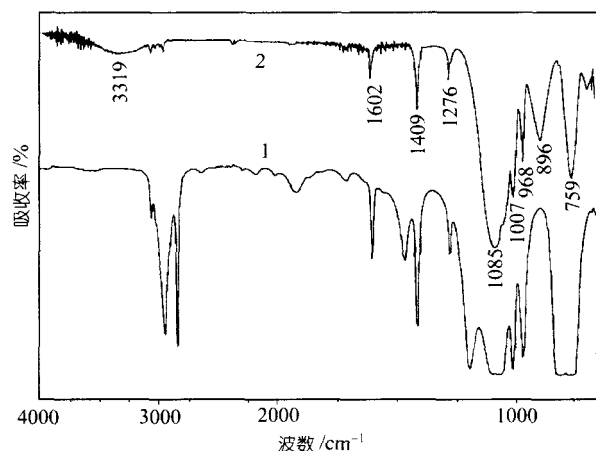


图 2 VMS(1)和水解缩合(35) 9 d 后产物 VSSO(2)的 FTIR 吸收峰

2.1.2 核磁共振谱 图 3 是 VSSO 的 ^1H NMR 谱图, 确定了官能团中的 H 质子峰(ppm)^[17]: 1.039 ~ 1.110 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$); 1.237 (CH_3O); 3.170(H_2O); 3.415

(Si-CH=); 3.433~3.468($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$); 3.725($=\text{CH}_2$); 5.888 (Si-CH=CH_2); 1.071(Si-OH). 溶剂 DMSO- d_6 的质子峰分别为 2.460, -2.539.

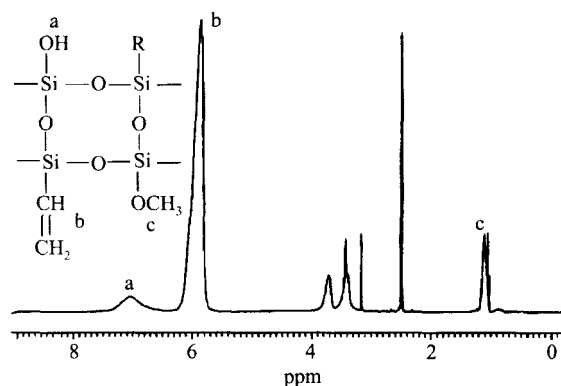


图 3 VSSO 的 ^1H NMR 谱图

图 4 为 VSSO 的 ^{13}C NMR 谱图, 确定了官能团中的 C 原子峰(ppm)^[17]: 17.90 和 18.46 (CH_3O); 48.62 ~ 57.82 (C-OH); 129.06 ~ 134.39 ($-\text{CH=}$); 134.70 ~ 137.90 ($=\text{CH}_2$). DMSO- d_6 的 C 原子峰分别为 38.87, -40.12.

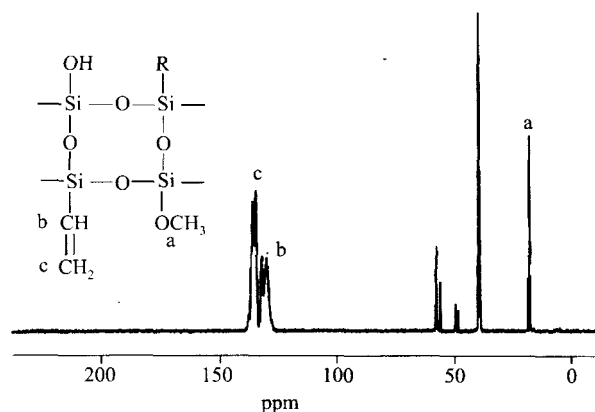
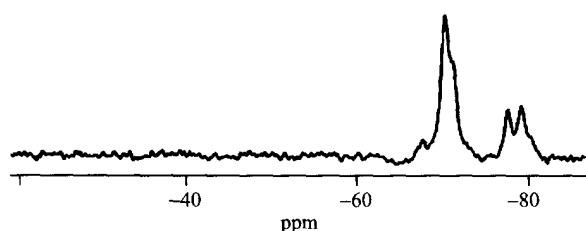


图 4 VSSO 的 ^{13}C NMR 谱图

图 5 为 VSSO 的 ^{29}Si NMR 谱图, 确定了 Si 原子峰(ppm)^[17]: -72.0, -79.4 和 -81.0 分别代表含一个、二个和三个 Si-O-Si 键的 Si 原子。

2.1.3 质谱 图 6 是水解缩合产物 VSSO 的 UV-MALDI-TOF 质谱测试图。 $m/z = 487 \sim 1608$ Da 间

图5 VSSO的 ^{29}Si NMR谱图

所有的峰代表着水解缩合得到的各种低聚物, 由此可推测和计算出每个峰所对应物质的结构式(见表1), 表1列出的只是每个峰所对应结构的一种, 并不一定是最佳结构. 这些结构式完全符合结构通式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, $(\text{RSiO}_{1.5-x/2n})_n(\text{OCH}_3)_x$, $(\text{RSiO}_{1.5-y/2n})_n(\text{OH})_y$ 或 $[\text{RSiO}_{1.5-(x+y)/2n}]_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$ ($\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $n = 1, 2, \dots, 20$, $x, y = 1, 2, 3, 4, 5$), 按照推测出的结构式所算得的分子量($\text{M}+\text{H}^+$, $\text{M}+\text{Na}^+$ 或 $\text{M}+\text{K}^+$)^[18]与质谱图所测得的数据非常接近.

2.2 计算

2.2.1 几何参数 表2列出了7个VSSO的最优

结构图和几何参数的例子. 表中第二列所示的SSO结构图中, 每个交点代表一个Si原子, 与之相连的是1个 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基和3个O原子, 或者2个O原子和1个OH基(或 OCH_3 基). 每条直线中间是一个O原子, 与2个Si原子相连. OH基用粗黑键代表, OCH_3 基用楔形键代表. 在一个整体VSSO中, 在键长和键角值后的括号内, 数字表示具有相同键长或键角的类型个数, 若没有括号, 则表明具有这类键长或键角只有一种同类基团. 例如, 表中 $m/z = 561$ Da 对应的 $\text{T}_6(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2$ 结构中, 18个Si-O键中共有10类键长不同的Si-O键, 可从图7(图中数字用于标记Si原子)的对称结构中很容易得出:

$$[3 \times {}^1(\text{Si-O})] + [3 \times {}^4(\text{Si-O})] + [2 \times {}^2(\text{Si-O})] \\ + [2 \times {}^5(\text{Si-O})] = [10 \text{ 类}(\text{Si-O})]$$

同样, 也可用此方法在结构图中找出Si-C键长、Si-O-Si和O-Si-O键角的种类.

根据UV-MALDI-TOF质谱图中每一个峰值可能推测出多个合理的分子结构, 表2中是挑选其中总能量最低的最优结构. 例如, 对质谱图中 $m/z = 561$ Da的峰来说, 可推测出两个合理的分子式: $\text{T}_6(\text{OCH}_3)_2-$

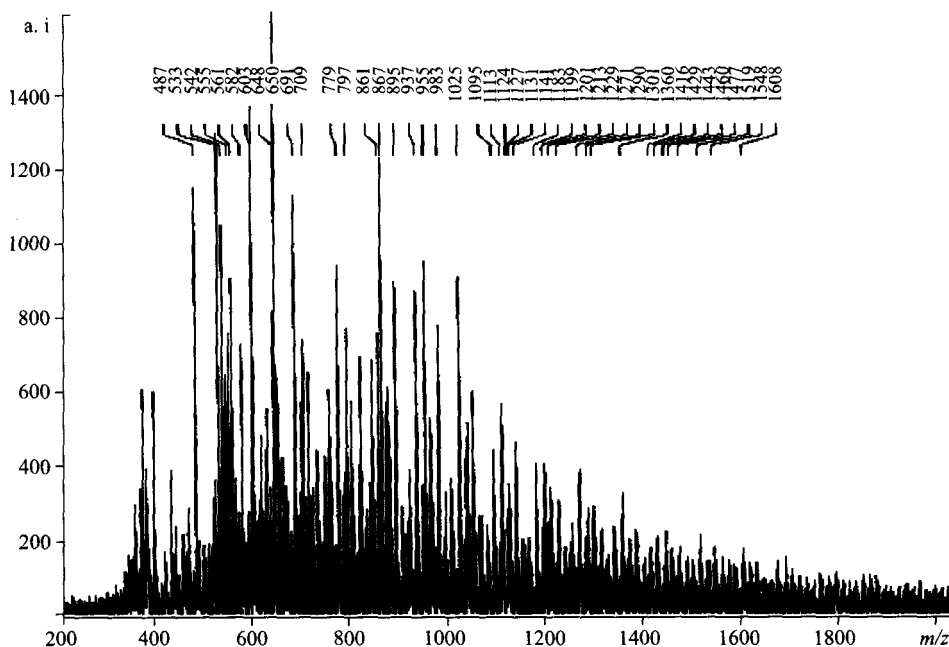
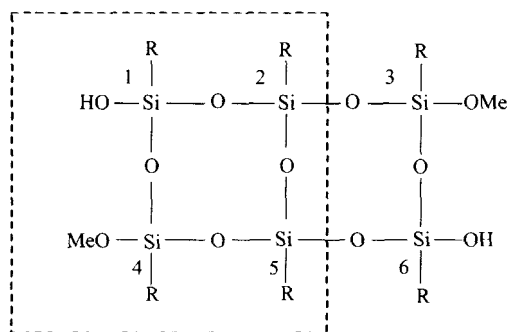


图6 水解缩合产物VSSO的UV-MALDI-TOF质谱测试图

表 1 根据质谱峰值推测和计算出所对应分子的结构简式

m/z (实验)	值推的结构简式(+Na ⁺ , H ⁺ , K ⁺)	m/z (推算)	m/z (实验)	值推的结构简式(+Na ⁺ , H ⁺ , K ⁺)	m/z (推算)
487	T ₅ (OCH ₃) ₂ (OH)	491.7	1113	T ₁₃ (OH) ₅	1112.3
533	T ₆ (OH) ₄	533.8	1124	T ₁₃ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	1124.3
542	T ₆ (OCH ₃) ₂	543.8	1127	T ₁₃ (OCH ₃)(OH) ₄	1126.3
555	T ₆ (OH) ₆	551.3	1131	T ₁₄	1130.4
561	T ₆ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	561.3	1183	T ₁₄ (OH) ₄	1182.4
582	T ₆ (OCH ₃) ₂ (OH) ₄	579.3	1199	T ₁₄ (OCH ₃)(OH) ₃	1198.4
603	T ₇ (OH) ₃	603.7	1213	T ₁₄ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	1214.1
648	T ₇ (OCH ₃) ₂ (OH)	647.7	1229	T ₁₄ (OCH ₃) ₃ (OH)	1232.4
650	T ₈	655.8	1271	T ₁₅ (OCH ₃) ₅	1270.5
691	T ₈ (OH) ₄	691.8	1290	T ₁₅ (OH) ₉	1290.9
709	T ₈ (OH) ₆	710.0	1301	T ₁₆	1304.6
779	T ₉ (OH) ₅	780.2	1360	T ₁₆ (OCH ₃) ₃ (OH) ₃	1361.6
797	T ₉ (OH) ₇	798.2	1416	T ₁₇ (OH) ₃	1414.7
861	T ₁₀ (OCH ₃)(OH)	862.0	1429	T ₁₇ (OH) ₅	1428.7
867	T ₁₀ (OH) ₆	868.0	1447	T ₁₈	1446.8
937	T ₁₁ (OH) ₃	936.1	1460	T ₁₇ (OCH ₃) ₅	1459.7
955	T ₁₁ (OCH ₃)(OH) ₂	950.1	1477	T ₁₈ (OCH ₃)(OH)	1478.8
983	T ₁₁ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	982.1	1519	T ₁₈ (OCH ₃) ₃ (OH) ₃	1520.8
1025	T ₁₂ (OH) ₄	1022.2	1548	T ₁₉ (OCH ₃) ₅	1548.9
1095	T ₁₃ (OH) ₃	1094.3	1608	T ₂₀ (OH) ₂	1609.0

图 7 T₆(OCH₃)₂(OH)₂的平面结构, 此结构含有 10 类 Si-O 键

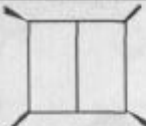
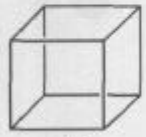
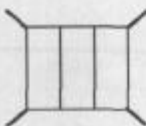
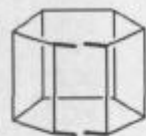
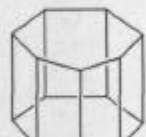
(OH)₂和 T₆(OCH₃)₂, 其结构如图 8 所示. 将两者的总能量进行比较, 左边的相对能量(-4349.406 kJ/mol)要低于右边(-4033.560 kJ/mol), 因此左边的结构为较优结构. 右边相对能量较高的原因在于结构中有 2 个三硅环, 三硅环与大于三的硅氧环相比, 稳定性较差, 因此三硅环在 SSO 产物的结构中相当少见^[12]. 又如, 由于三硅环的存在, 图 1(b)的结构的稳定性较(a)的差.

表 2 中所列出的 Si-R 键长平均值可能与文献中所报道过的 Si-R 键长平均值不同, 这是因为 Si-R 键

所连接的 R 基团不同. 例如, 本文(CH₂=CH)₈Si₈O₁₂ (T₈)中的 Si-C 平均键长为 1.875 Å 与 Earley 等人^[12]报道的 H₈Si₈O₁₂ 的 Si-H 平均键长 1.457 Å 相比, 长了 0.418 Å. 同时前者中的 Si-O 平均键长(1.656 Å) 比后者中的 Si-O 平均键长(1.632 Å) 长 0.024 Å. 也就是说, 与 H₈Si₈O₁₂ 相比, (CH₂=CH)₈Si₈O₁₂ 的结构稳定性较差. 此外, 本文(CH₂=CH)₈Si₈O₁₂ 中的 Si-O-Si 键角平均值为 142.0°, O-Si-O 键角平均值为 110.8°, 而 Earley 等人^[12]所报道的 H₈Si₈O₁₂ 中的 Si-O-Si 键角平均值为 145.8°, O-Si-O 键角平均值为 108.3°, 此差别也是因 Si 原子连接的 R 基团不同而造成.

2.2.2 总能量 表 3 列出了 23 个 VSSO 的笼型或梯型结构所对应的体系总能量. 由表中可以看出, 除 T₈, T₁₄, T₁₆, T₁₈ 和 T₂₀ (m/z = 650, 1131, 1290, 1447 和 1608 Da)外, 几乎所有的分子都有梯型结构. 质核比 (m/z)分别为 487, 542, 648, 691, 937, 955 和 1025 Da 的分子既有笼型结构又有梯型结构, 但是两种结构的总能量是不相同的, 比较两种结构的总能量, 可以看出, 除 m/z = 542 Da 的分子[T₆(OCH₃)₂]外, 所有梯型结构的总能量都低于笼型结构的总能量. 因而, 可以说 VSSO 可能的最合理和最稳定的结构类型应该

表 2 7 个推测的 VSSO 结构及其几何参数

质核比/Da	推测的结构	对称性	Si-O 键长/Å	Si-C 键长/Å	Si-O-Si 键角/(°)	O-Si-O 键角/(°)
561	 $T_6(OCH_3)_2(OH)_2$	C_2	1.621(2), 1.623(2) 1.628(2), 1.629(2) 1.631(2)	1.778(3) 1.780(2)	165(4)	104(2), 105(3) 106(2), 107(4)
603	 $T_7(OH)_3$	C_3	1.638(2), 1.639(3) 1.641(2), 1.646(3) 1.648(2), 1.665(3)	1.776(2) 1.778(2)	130, 132 133, 136(2) 164	105(4), 106(4) 107(4)
650	 T_8	O_h	1.656*	1.875*	142.0*	110.8*
691	 $T_8(OH)_4$	C_{2v}	1.660(3), 1.672(2) 1.662(4), 1.664(3) 1.621(2)	1.857(3)	140(2)	106(3), 108(5) 109(5), 112(3)
1025	 $T_{12}(OH)_4$	C_{2v}	1.624(2), 1.627(6) 1.629(3), 1.633(2) 1.639(2), 1.640(2) 1.642(2)	1.776(3) 1.783(2) 1.784(2)	160(2) 163(4) 141(2)	105(7), 106(5) 107(4), 110(2) 111(2)
1131	 T_{14}	D_{7h}	1.636*	1.785*	144.0*	103.5*
1477	 $T_{18}(OH)_4$	C_{2v}	1.626(4), 1.630(3) 1.633(4), 1.634(3) 1.635(3), 1.636(6), 1.638(3)	1.785(3)	144(2) 145(2) 146(2) 152(2) 153(2) 154(2)	103(7), 104(9) 105(7), 107(5) 114(3)

* 表示平均值

是梯型。

对于 T_8 , T_{14} , T_{16} , T_{18} 和 T_{20} 不存在梯型结构的原因, 是因为它们具有很高的对称性, 对称性越高, 体系的总能量越低, 这就导致了其结构比其他同分异构体更稳定。对于 $m/z = 542$ Da 对应的 $T_6(OCH_3)_2$ 的

笼型有较低能量的例外, 如图 9(b)所示, 在梯型结构中, 存在着两个不稳定的三硅环; 而笼型结构中只有一个三硅环见图 9(a)。这也说明了在合成倍半硅氧烷的溶胶-凝胶过程中, 硅环的环化反应对产物结构的影响的重要性, 这与前人的研究结果相符合^[13,14]。

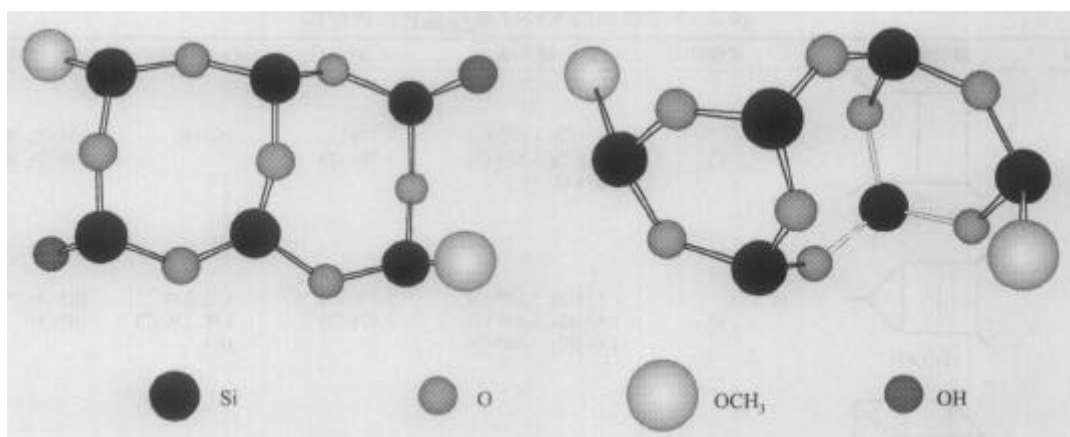


图 8 由 $m/z = 561$ Da 峰推测出的两个合理的结构式
(左) $T_6(OCH_3)_2(OH)_2$; (右) $T_6(OCH_3)_2$

表 3 VSSO 的笼型或梯型结构所对应的体系总能量

质核比/Da	预测笼型结构	对称性	总能量/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	预测梯型结构	对称性	总能量/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
487	$T_5(OCH_3)_2(OH)$	C_2	-3011.714	$T_5(OCH_3)(OH)_4$	C_2	-3806.716
542	$T_6(OCH_3)_2$	C_s	-4095.257	$T_6(OCH_3)_2$	C_{2v}	-4033.560
555				$T_6(OH)_6$	D_{6h}	-4572.836
561				$T_6(OCH_3)_2(OH)_2$	C_{2v}	-4349.406
603				$T_7(OH)_3$	C_s	-4760.559
648	$T_7(OCH_3)_2(OH)$	C_s	-4420.296	$T_7(OCH_3)_2(OH)$	C_{2v}	-4745.593
650	T_8	O_h	-5033.875			
691	$T_8(OCH_3)(OH)$	C_s	-5453.430	$T_8(OH)_4$	C_{2v}	-5673.973
779				$T_9(OCH_3)(OH)_2$	C_s	-6216.399
861				$T_{10}(OCH_3)(OH)$	C_s	-6342.425
895				$T_{10}(OH)_6$	D_{2h}	-6952.327
937	$T_{11}(OH)_3$	C_s	-7275.528	$T_{11}(OH)_3$	C_{2v}	-7527.313
955	$T_{11}(OCH_3)(OH)_2$	C_s	-7268.177	$T_{11}(OCH_3)(OH)_2$	C_{2v}	-7412.040
1025	$T_{12}(OH)_4$	C_s	-7298.896	$T_{12}(OH)_4$	C_{2h}	-8438.626
1113				$T_{13}(OCH_3)(OH)_2$	C_s	-9045.097
1131	T_{14}	D_{7h}	-8157.419			
1183				$T_{14}(OH)_4$	C_{2v}	-8798.584
1271				$T_{15}(OCH_3)(OH)$	C_s	-9140.421
1290	T_{16}	D_{8h}	-10403.549			
1447				$T_{16}(OH)_4$	C_{2v}	-10299.334
1477				$T_{18}(OH)_4$	C_{2v}	-10791.331
1548				$T_{19}(OH)_3$	C_s	-12652.039
1608	T_{20}	D_{10h}	-12890.695			

3 结论

用乙烯基三甲氧基硅烷(VMS)作前驱体, 通过水解缩合可制备乙烯基倍半硅氧烷(VSSO). 利用 FTIR, NMR(^1H , ^{13}C 和 ^{29}Si)和 UV-MALDI-TOF MS 测试表征,

又根据倍半硅氧烷的结构通式 $[\text{RSiO}_{1.5-(x+y)/2n}]_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$, 可推算出多形态产物 VSSO 的梯型和笼型结构式.

用量子力学计算方法, 在建立产物 VSSO 的梯型

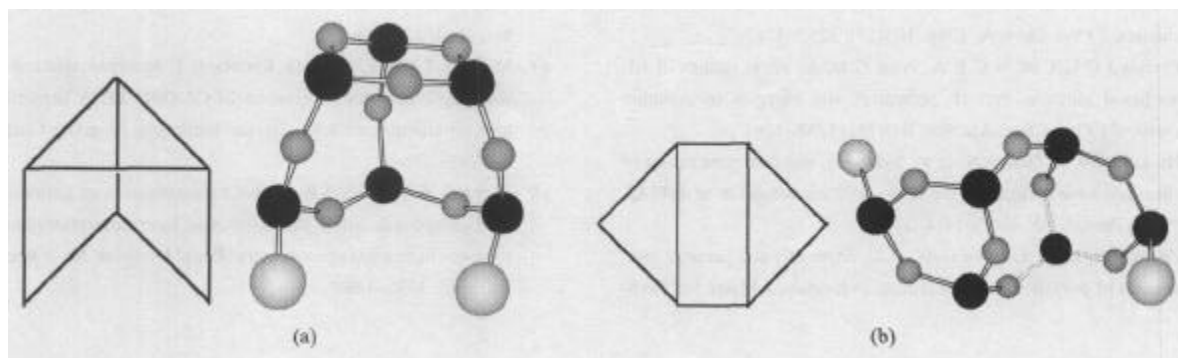


图9 由质核比 $m/z = 542$ Da 推测的 $T_6(OCH_3)_2$ 的笼型和梯型结构

(a) 笼型 $T_6(OCH_3)_2$ 含有 1 个三硅环; (b) 梯型 $T_6(OCH_3)_2$ 含有 2 个三硅环

和笼型结构的整体分子模型基础上, 算出了 VSSO 的几何参数(键长、键角)和结构总能量. 本文计算的键长和键角值与文献中报道的数据存在一定的差异, 这是 SSO 体系中与 Si 原子相连的不同 R 基团对整体分子结构的空间效应的结果(本文中 $R=CH=CH_2$, 而文献中 $R=H, Cl, CH_3$ 等.).

通过几何参数(键长、键角)和结构总能量的计算结果表明, VSSO 的大多数梯型结构比笼型结构稳定, 因而基本上可以确定 VSSO 可能的最合理、最稳定的结构类型应该是梯型. 对于 VSSO 的 T_8 , T_{14} , T_{16} , T_{18} 和 T_{20} 笼型结构稳定的原因, 是因为此类结构具有很高的对称性.

致谢 阿根廷国家科学技术部和马特普拉塔大学材料科学技术研究所 R. J. J. Williams 博士(哈尔滨工业大学应用化学系特聘教授)对该项目的理论和技术上给予了支持, 贵州大学量子化学计算工作站做了计算工作, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 Arkles B. Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials. *MRS Bull*, 2001, 26 (5): 402~407
- 2 Williams R J J, Erra-Balsells R, Ishikawa Y, et al. UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-Glycidioxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent. *Macromol. Chem Phys*, 2001, 202: 2425~2433
- 3 Fasce D P, Williams R J J, Mechin, F, Pascault, et al. Synthesis and characterization of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky functionalized substituents. *Macromolecules*, 1999, 32: 4757~4763
- 4 Davidova I E, Gribov L A, Maslov I V, et al. Theoretical study of silsesquioxane organometallic complex structure and IR spectrum I. Objects of investigation implemented approaches and construction of molecular models. *J Mol Struct*, 1998, 443: 67~88
- 5 Liu C Q, Liu Y, Xie P, et al. Synthesis and characterization of a novel alcohol-soluble ladderlike polysilsesquioxanes containing side-chain with amino terminal groups. *React Funct Polym*, 2000, 46: 175~184
- 6 Eisenberg P, Erra-Balsells R, Ishikawa Y, et al. Silsesquioxanes derived from the bulk polycondensation of [3-(Methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with concentrated formic acid: Evolution of molar mass distributions and fraction of Intramolecular cycles. *Macromolecules*, 2002, 35: 1160~1168
- 7 Fasce D P, Williams R J J, Erra-Balsells R, et al. One-step synthesis of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky substituents: UV-MALDI-TOF and ESI-TOF Mass Spectrometry characterization of reaction products. *Macromolecules*, 2001, 34: 3534~3539
- 8 Pereira J C G, Catlow C R A, Price G D. Molecular dynamics simulation of methanolic and ethanolic silica-based Sol-Gel solutions at ambient temperature and pressure. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 130~148
- 9 Pereira J C G, Catlow C R A, Price G D. Molecular dynamics simulation of liquid H_2O , $MeOH$, $EtOH$, $Si(OMe)_4$, and $Si(OEt)_4$, as a function of temperature and pressure. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 1909~1925
- 10 Cheng W D, Xiang K H, Pandey R, et al. Calculations of linear and nonlinear optical properties of H-silsesquioxanes. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6737~6742
- 11 Franco R, Kandalam A K, Pandey R, et al. Theoretical study of structural and electronic properties of methyl silsesquioxanes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 1709~1713
- 12 Earley C W. A quantum mechanical investigation of silsesquioxane cages. *J Phys Chem*, 1994, 98: 8693~8698
- 13 Pereira J C G, Catlow C R A, Price G D. *Ab initio* studies of

- silica-based clusters. Part I. energies and conformations of simple clusters. *J Phys Chem A*, 1999, 103(17): 3252~3267
- 14 Pereira J C G, Catlow C R A, Price G D. *Ab initio* studies of silica-based clusters. Part II. Structures and energies of complex clusters. *J Phys Chem A*, 1999, 103(17): 3268~3284
- 15 Hu L J, Sun Y, Zhao S S, et al. Synthesis and characterization of silsesquioxane formed by the hydrolytic condensation of MPMS. *Polym Prep*, 2002, 43(2): 1114~1115
- 16 Zhang J B, Lei T Q, Wen G W, et al. Synthesis and ceramic conversion of polysiloxazane to silicon oxynitride. *J Mater Sci Technol*, 2001, 17(1): 3~5
- 17 Metroke T L, Kachurina O, Knobbe E T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS ormosil coatings for aluminum alloy corrosion Inhibition. *Prog Org Coat*, 2002, 44: 295~305
- 18 Xiong S X, Pu D, Xin B, et al. Characterization of tetrathiofulvalene compounds using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2001, 15: 1885~1889