

一例含有八核钴簇的锗钨酸盐的合成、结构及性质

杨宗斐 董凯丽 金邻豫 马鹏涛 王敬平* 牛景杨*

(河南大学化学化工学院, 河南省多酸化学重点实验室, 分子与晶体研究所, 开封 475004)

摘要: 以 $\text{K}_8\text{Na}_2[\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 等为原料, 利用常规水溶液法合成了一例基于三缺位 Keggin 型多金属氧簇 $\{\text{GeW}_9\text{O}_{34}\}$ 的高核过渡金属衍生物 $\text{K}_{10.5}\text{Cs}_4\text{H}_{1.5}[\{\text{Co}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{CO}_3)_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 并通过红外光谱、元素分析、热重分析和 X 射线单晶衍射等分析手段对其进行了表征。化合物 **1** 含有一个 V 型的多酸阴离子簇 $[\{\text{Co}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{CO}_3)_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{16-}$, 该阴离子进一步通过 K^+ 和 Cs^+ 离子连接形成二维结构。磁学性质研究表明, 化合物 **1** 中 Co^{2+} 离子之间主要为反铁磁性耦合。

关键词: 多金属氧酸盐; 高核过渡金属簇; 晶体结构; 磁学性质

中图分类号: O614.43⁺1; O614.61⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)06-1093-05

DOI: 10.11862/CJIC.2020.152

Synthesis, Structure and Properties of a Germanotungstate Containing an Octanuclear Cobalt(II) Cluster

YANG Zong-Fei DONG Kai-Li JIN Lin-Yu MA Peng-Tao WANG Jing-Ping* NIU Jing-Yang*

(Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, Institute of Molecular and Crystal Engineering,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: A high-nuclearity transition metal derivative based on the trivacant Keggin-type polyoxotungstate $\{\text{GeW}_9\text{O}_{34}\}$, $\text{K}_{10.5}\text{Cs}_4\text{H}_{1.5}[\{\text{Co}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{CO}_3)_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**), has been successfully synthesized by the reaction of $\text{K}_8\text{Na}_2[\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and K_2CO_3 in a conventional aqueous solution method. It was structurally characterized by elemental analysis, IR spectrum, TG analysis and X-ray single crystal diffraction, etc. The results show that compound **1** contains a V-type polyoxoanion $[\{\text{Co}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{CO}_3)_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{16-}$, and further forms a two-dimensional structure through K^+ and Cs^+ connections. In addition, magnetic properties show that compound **1** mainly represents the antiferromagnetic exchange interactions among Co^{2+} centers. CCDC: 1996627.

Keywords: polyoxometalates; high-nuclearity transition metal cluster; crystal structure; magnetic properties

多金属氧酸盐(POMs)是指由 Mo、W、V 和 Nb 等元素以最高价态形式形成的一种金属氧化物, 由于其独特的分子结构及易于组装和设计等特点, 在医药、生物、磁性、催化、材料等诸多领域具有广泛的应用前景^[1-5]。与饱和结构的多金属氧簇 (如 Keggin、Daswon 型 POMs) 相比, 缺位多金属氧簇具有更加灵活的配位方式以及更高的反应活性, 更倾向于与金属离子或其他基团配位从而达到一种稳定的存在模

式^[6]。其中三缺位 Keggin 型多金属氧簇常作为新型分子基无机材料的重要构筑单元, 原因为: (1) 制备方法简单, 往往只需通过一步或者两步反应就可得到大量的产物; (2) 空缺位点多, 内部的氧原子被暴露出来, 从而可以增强配位活性, 因此可以与多种类型的金属离子进行配位^[7]。近年来, 一系列基于三缺位 Keggin 型多金属氧簇过渡金属衍生物相继被报道, 如 $\{\text{Fe}_4(\text{XW}_9)_2\}$ ($\text{X}=\text{As}, \text{Te}, \text{Se}, \text{Sb}, \text{Fe}$)、 $\{\text{Fe}_{13}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 、

收稿日期: 2020-04-28。收修改稿日期: 2020-05-12。

国家自然科学基金(No.21371048, 21671056)和河南省自然科学基金(No.134300510035)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jpwang@henu.edu.cn, jyniu@henu.edu.cn

{Fe₆(XW₉)₂}(X=Si、Ge)、{Fe₁₀(PW₉)₃}、{Fe₁₄P₆(PW₉)₂}、{Co₄(PW₉)₂}、{Co(SiW₉)₂}、{Co₁₄P₄(XW₉)₄} (X=Si、Ge、As、P)、{Ni₆(SiW₉)₂}、{Ni₄(NiW₉)₂}、{Ni₉(SiW₉)₂}、{Ni₆(SiW₉)₂}、{Ni₁₂P(SiW₉)₃}、{Ni₁₃P(SiW₉)₃}、{Ni₂₅P₆(SiW₉)₆}、{Ni₉P₂(PiW₉)₃}、{Mn₆(XW₉)₂} (X=Ge、Si)、{Mn₁₄P₄(PW₉)₄}、{Mn₁₆P₄(PW₉)₄}、{Cu₄(XW₉)₂} (X=Cu、As)、{Cu₁₄(SiW₉)₄} 和 {Zn₄(PW₉)₂}^[8-29]。基于以上文献调研我们发现:(1) 这类化合物的杂原子大多为 Si 和 P 原子;(2) 结构相对简单,大多数为夹心型结构,而结构新颖、复杂的化合物报道比较少。我们选用 K₈Na₂[A-α-GeW₉O₃₄]·25H₂O 作为前驱体,与 Co(NO₃)₂·6H₂O 等反应,合成了一例含有八核钴簇的锆钨酸盐 K_{10.5}Cs₄H_{1.5}[[Co₈(OH)₆(H₂O)₂](CO₃)₃(GeW₉O₃₄)₂]·12H₂O (**1**),通过单晶 X 射线衍射、元素分析、热重分析及傅里叶红外光谱分析等对其结构进行了表征,并研究了该化合物的磁学性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

根据文献制备前驱体 K₈Na₂[A-α-GeW₉O₃₄]·25H₂O,并通过红外光谱进行验证^[30]。其余试剂通过商业途径购买,在使用前未进一步纯化。晶体学数据用 Bruker CCD APEX-II 衍射仪(Mo Kα, λ=0.071 073 nm,石墨单色器)进行收集。X 射线粉末衍射数据使用 Bruker AXS D8 Advance 粉末衍射仪测定,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,射线源为 Cu Kα 射线,波长为 λ=0.154 056 nm 且 2θ 的扫描范围为 5°~50°。热重分析测试使用 NETZSCH STA 449 F5 热重分析仪在 N₂ 气氛下测量,温度范围在 25~800 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹。红外光谱测试在布

鲁克 Vertex 70 傅里叶红外光谱仪上完成,KBr 压片,测试的范围为 4 000~450 cm⁻¹。C、H 元素分析在 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪上进行,Ge、W、Co 元素分析在 Perkin-Elmer Optima 2000 等离子发射光谱仪上完成。磁学性质在 Quantum Design SQUID (MPMS3 and PPMS-9 型)的磁学测试系统上进行,温度范围从 300 到 1.8 K。

1.2 化合物的制备

将 K₈Na₂[A-α-GeW₉O₃₄]·25H₂O(0.42 g, 0.62 mmol)溶于 10 mL 蒸馏水中,搅拌至完全溶解,得溶液 A。将 Co(NO₃)₂·6H₂O (0.40 g, 1.33 mmol) 溶解于 5 mL 蒸馏水中,剧烈搅拌下加入 2-哌嗪羧酸 (0.043 g, 0.33 mmol),混合均匀,得溶液 B。将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中,用 2 mol·L⁻¹ K₂CO₃ 调节混合溶液的 pH 值至 10.20,在 60 °C 条件下加热 3 h。待混合液冷却至室温,向其中加入 2.5 mL CsCl(1 mol·L⁻¹),继续搅拌 30 min,过滤后滤液在室温下自然挥发,大约 5 周后得到红色块状晶体。产率:14.52 % (以 Co 为基准)。元素分析按 C₃H_{35.5}K_{10.5}Cs₄Co₈Ge₂W₁₈O₉₇ 的计算值(%):H,0.551;C,0.555;W,50.974;Ge,2.238;Co,7.263。实验值(%):H,0.50;C,0.53;W,51.80;Ge,2.32;Co,7.15。

1.3 化合物晶体结构检测

选取大小为 0.42 mm×0.30 mm×0.24 mm 的红色块状晶体,置于 X 射线单晶衍射仪上,采用石墨单色器的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm)为辐射源,晶体结构通过直接法解出,全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。直接法可以得到非氢原子的坐标,部分化合物中的结晶水个数由元素分析和热重分析得出。全部的计算工作均使用 SHELXTL 程序在计算机上完成^[31]。化合物 **1** 的晶体学参数见表 1。

表 1 化合物 **1** 的主要晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for compound **1**

Empirical formula	C ₃ H _{35.5} K _{10.5} Cs ₄ Co ₈ Ge ₂ W ₁₈ O ₉₇	V / nm ³	5.851 4(10)
Formula weight	6 491.78	Z	2
Temperature / K	296.15	D _c / (g·cm ⁻³)	3.651
Crystal system	Triclinic	μ / mm ⁻¹	20.908
Space group	P $\bar{1}$	F(000)	5 627
a / nm	1.302 52(13)	Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 21, -31 ≤ l ≤ 26
b / nm	1.793 31(17)	Reflection collected	30 493
c / nm	2.612 2(3)	Independent reflection	16 338 (R _{int} =0.051 8)
α / (°)	96.547(2)	Data, restraint, parameter	20 724, 12, 789
β / (°)	103.127(2)	Goodness-of-fit on F ²	1.025
γ / (°)	95.870(2)	R ₁ , wR ₂ [I>2σ(I)]	0.067 4, 0.186 5

CCDC:1996627。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

过渡金属参与构筑的多金属氧簇作为多酸化学的一个重要分支,近年来备受关注。然而常被选作前驱体的缺位多钨酸大多在碱性条件下稳定,而过渡金属离子在此条件下易水解,这对其的合成造成了很大的困难。为了解决这一矛盾,通常将结构稳定剂(SSAs)引入到此类化合物的合成过程中,已报道的SSAs有碳酸根、磷酸根、叠氮酸根、有机小分子等^[19,32-35]。其中碳酸根相对于其他的SSAs,来源更加丰富,配位能力更强。所以,我们选用碳酸根作为SSAs,与前驱体 $K_8Na_2[A-\alpha-GeW_9O_{34}] \cdot 25H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 等,通过常规水溶液法成功得到一例碳酸根修饰的含有高核过渡金属簇的多钨氧簇。此外,抗衡阳离子的额外加入对化合物 **1** 的形成也至关重要。如果不向反应体系中加入 Cs^+ 离子,我们将无法得到适合用于单晶测试的晶体。在合成过程中我们还尝试将 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 替换为 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$,以期得到同构的化合物,但是结果不尽如人意。

2.2 化合物晶体结构

单晶 X 射线分析结果表明,化合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,其分子由 1 个 $\{[Co_8(OH)_6(H_2O)_2](CO_3)_3(GeW_9O_{34})_2\}^{16-}$ (**1a**) 聚阴离子、1.5 个 H^+ 、10.5 个 K^+ 离子、4 个 Cs^+ 离子和 12 个结晶水分子组成。价键计算结果表明,化合物 **1** 中的 Ge、Co、W 和 C 原子的价态分别为 +4、+2、+6 和 +4 价^[36]。另外,与 Co^{2+} 离子相连的氧原子(O1W 和 O2W)为双质子化,氧原子(O37、O61、O63、O65、O70、O75)为单质子化。

阴离子 **1a** 的结构如图 1 所示,为一个 V 型结构,由 2 个 $\{[Co_4(OH)_3(H_2O)](GeW_9O_{34})\}$ 亚单元通过 3 个 $\{CO_3\}$ 基团连接得到。该亚单元可以被看作是由 1 个四核钴簇通过 12 个 Co-O-(W) 键桥连到 1 个三缺位 Keggin 型构筑单元 $\{GeW_9O_{34}\}$ 上得到。该亚单元也可以被描述为 3 个 Co^{2+} 离子(Co_6 、 Co_7 、 Co_8)分别填充到 $\{GeW_9O_{34}\}$ 的 3 个空缺处位点上,得到 1 个 Keggin 型的 $\{Co_3GeW_9\}$ 构筑块。然后,第 4 个 Co^{2+} 离子(Co_2)通过 3 个 Co-O-(Co) 键盖帽在三核钴簇上。此外,阴离子 **1a** 与 K^+ 和 Cs^+ 离子相连形成二维结构。

桥连配体 $\{CO_3\}$ 根据 C 原子的连接方式不同可以分作 2 类,即 $\{C1O_3\}$ 和 $\{C2O_3\}$ 。 $\mu_2-\eta^1:\eta^1$

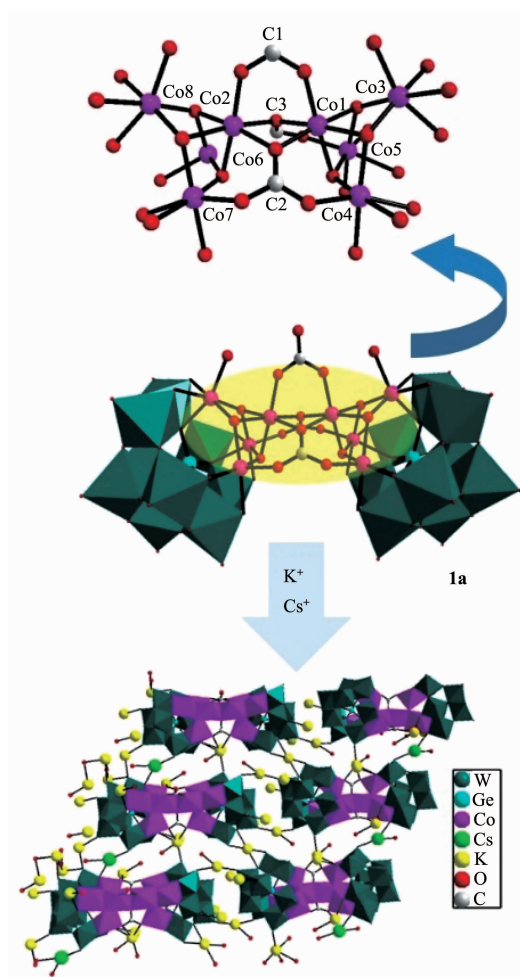


图 1 化合物 **1** 的多面体-球棍图

Fig.1 Polyhedral/ball-and-stick view of **1**

$\{C1O_3\}$ 基团与 2 个 Co^{2+} 离子(Co_1 、 Co_2)连接,而 $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^2\{C2O_3\}$ 基团与 4 个 Co^{2+} 离子(Co_1 、 Co_2 、 Co_4 、 Co_7)配位。在该化合物中,所有的 Co^{2+} 离子均采用六配位的八面体构型。根据其 $\{CO_3\}$ 基团配位数不同,可以分为:(1) Co_3 和 Co_7 离子未与 $\{CO_3\}$ 基团配位;(2) Co_4 、 Co_5 、 Co_6 和 Co_8 离子仅与一个 $\{CO_3\}$ 基团配位;(3) Co_1 和 Co_2 离子同时与 3 个 $\{CO_3\}$ 基团配位。

2.3 红外光谱、热重分析及 X 射线粉末衍射

化合物 **1** 的红外表征如图 2a 所示,在 3 370 和 1 639 cm^{-1} 处出现的振动峰归属于结晶水和配位水中-OH 的伸缩振动和弯曲振动,1 476 与 1 374 cm^{-1} 处的峰可以归属为 $\nu(C=O)$ 的伸缩振动,双峰的出现进一步说明了存在不同的 C=O 配位环境。933、800 和 673 cm^{-1} 处出现的振动吸收峰分别归属为 $\nu(W-O_a)$ 、 $\nu(W-O_b-W)$ 和 $\nu(W-O_c-W)$ 的伸缩振动,而 874 cm^{-1} 处的峰归属为 $\nu(Ge-O_a)$ 的振动^[37]。

我们对该化合物在 30~800 $^{\circ}C$ 温度范围内进行

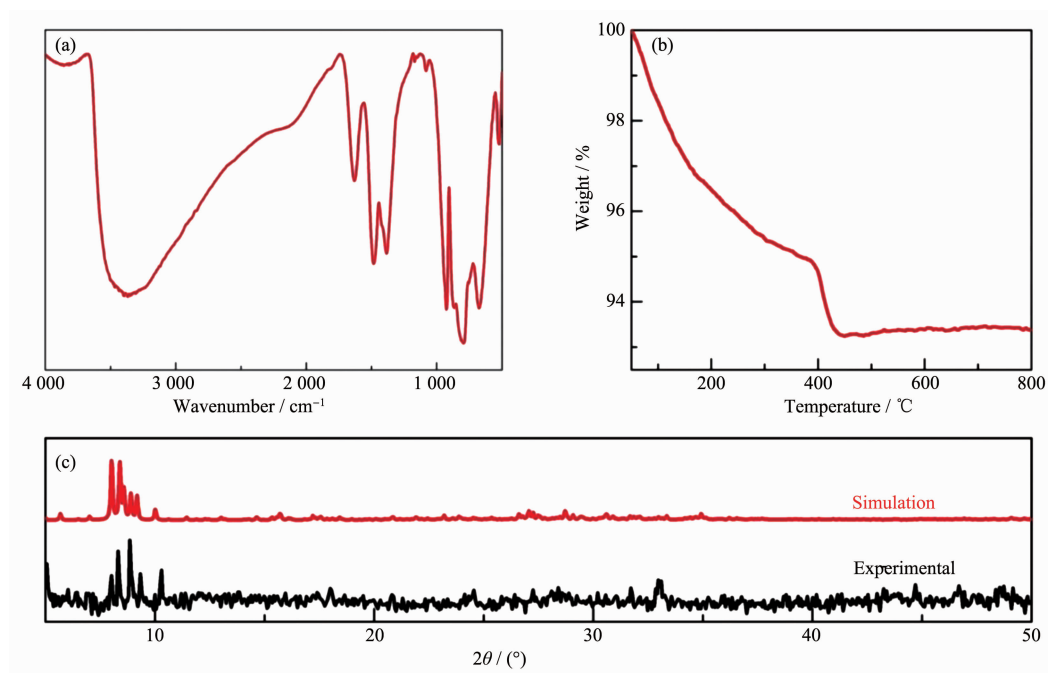


图 2 化合物 1 的红外曲线 (a)、热重曲线 (b) 和粉末衍射图 (c)

Fig.2 IR spectrum (a), thermogravimetric curve (b) and PXRD patterns for simulation and experimental (c) of compound 1

了热重分析(图 2b)。实验结果表明其在 30~450 °C 之间表现为一步连续失重。化合物 1 共失重 6.64%(理论值:6.43%), 对应于 12 个结晶水和 2 个配位水、3.75 个结构水以及 3 个 CO_2 (来自 $\{\text{CO}_3^{2-}\}$ 基团)。

如图 2c 所示, 化合物 1 的实测与模拟 X 射线粉末衍射图基本吻合, 表明用于测试的样品是纯净的。

2.4 磁学性质

在 1.8~300 K 温度范围内, 1 000 Oe 的场强下, 对化合物 1 进行了磁学性质的测试。在 1.8~300 K 区间内, 随着温度的降低, χ_M 逐渐增大, 在 1.8 K 时

达到最大值 $4.58 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 300 K 时, $\chi_M T$ 值为 $15.73 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 8 个无相互作用的 Co^{2+} 离子 ($S=3/2, g=2.00$) 的 $\chi_M T$ 值 ($15.00 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) 非常接近。随着温度的逐渐降低, $\chi_M T$ 值逐渐降低, 在 1.8 K 时, 达到最小值 $8.25 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从变温 $\chi_M T$ 曲线看, 该化合物 Co^{2+} 离子之间主要为反铁磁性耦合。

3 结 论

利用常规水溶液法, 以 $\text{K}_8\text{Na}_2[\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体, 碳酸根作为结构稳定剂, 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等反应, 得到了一例含有八核钴簇的锆钨酸盐, 并通过元素分析、热重分析、红外光谱、X 射线单晶衍射等手段对其结构进行了表征。结果表明, 化合物 1 包含 1 个 V 型的聚阴离子 $\{[\text{Co}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CO}_3)_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\}^{16-}$, 它可以被看作是由 2 个 $\{[\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{GeW}_9\text{O}_{34})\}$ 亚单元通过 3 个 $\{\text{CO}_3\}$ 基团连接得到。该阴离子通过 K^+ 和 Cs^+ 离子连接形成二维结构。磁学性质研究表明, 该化合物 Co^{2+} 离子之间主要为反铁磁性相互作用。

参考文献:

- [1] Clemente-Juan J M, Coronado E. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193*:361-394

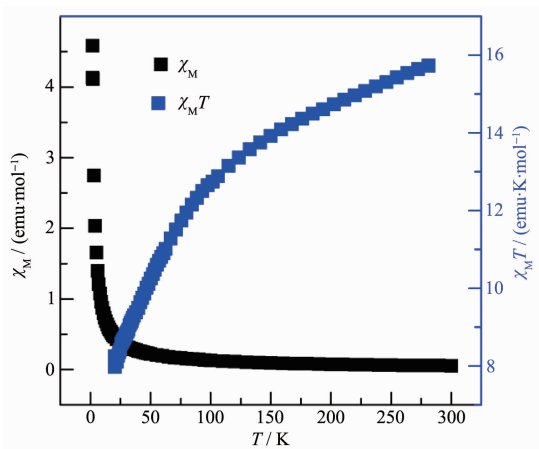


图 3 化合物 1 的 $\chi_M T$ 和 χ_M 随 T 变化的曲线

Fig.3 $\chi_M T$ and χ_M vs T curves for compound 1

- [2] Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:1944-1956
- [3] He T, Yao J N. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**, **51**:810-879
- [4] GU Wen-Jun(顾文君), GU Jin-Zhong(顾金忠). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**:227-236
- [5] Ma P T, Hu F, Wang J P, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **378**:281-309
- [6] Zheng S T, Yang G Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**:7623-7646
- [7] NIU Jing-Yang(牛景杨), WANG Jing-Ping(王敬平). *Introduction of Heteropoly Compound*(杂多化合物概论). Kaifeng: Henan University Press, **2000**.
- [8] Kortz U, Savelieff M G, Bassil B S, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:783-789
- [9] Anderson T M, Neiwert W A, Hardcastle K I, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:7353-7358
- [10] Bi L H, Kortz U, Nellutla S, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 896-903
- [11] Zhao J W, Zhang J, Zheng S T, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:10944-10946
- [12] Compain J D, Mialane P, Dolbecq A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:3077-3081
- [13] Singh V, Chen Z Y, Ma P T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2016**, **22**: 10983-10989
- [14] Pastor N C, Serra J B, Coronado E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**:10380-10383
- [15] Ibrahim M, Lan Y, Bassil B S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:4708-4711
- [16] Han X B, Zhang Z M, Zhang T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:5359-5366
- [17] Sato R, Suzuki K, Minato T, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**:4081-4084
- [18] Duan Y, Clemente-juan J M, Fierro J L G, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**:13245-13248
- [19] Zhang Z M, Li Y G, Wang E B, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:4313-4315
- [20] Wang J P, Ma P T, Shen Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**:603-605
- [21] Pichon C, Mialane P, Dolbecq A, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:11120-11128
- [22] Zhang H M, Li Y G, Lu Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**: 10889-10891
- [23] Han X B, Li Y G, Zhang Z M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**:5486-5493
- [24] Ritchie C, Ferguson A, Nojiri H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:5609-5612
- [25] Wu Q, Li Y G, Wang Y H, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**: 1606-1612
- [26] Haider A, Ibrahim M, Bassil B S, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:2755-2764
- [27] Limanski E M, Piepenbrink M, Droste E, et al. *J. Cluster Sci.*, **2002**, **13**:369-379
- [28] Mialane P, Dolbecq A, Marrot J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:3523-3526
- [29] Farsani M R, Jalilian F, Yadollahi B, et al. *Polyhedron*, **2014**, **76**:102-107
- [30] Gilbert H, Ander T. *Inorg. Chem.*, **1997**, **16**:2115-2117
- [31] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, **A64**:112-122
- [32] Mialane P, Duboc C, Marrot J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**:1950-1959
- [33] Han X B, Zhang Z M, Zhang T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:5359-5366
- [34] Liu H, Qin C, Wei Y G, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:4166-4172
- [35] Zhang Z M, Duan X, Yao S, et al. *Chem. Sci.*, **2016**, **7**:4220-4229
- [36] Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1985**, **B41**:244-246
- [37] Zhao J W, Shi D Y, Chen L J, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**: 10740-10751