

金属硅倍半氧烷的合成及其应用研究进展

叶新明, 杨凡, 刘云兰, 李洁, 李迎春

(中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051)

摘要: 本文以金属元素的种类为切入点, 首先详细介绍了现存的元素周期表中几乎所有已经被成功合成的金属元素的各种笼形金属硅倍半氧烷及其精确的分子结构。然后从合成工艺角度出发, 综述了近20年间多个国际和国内课题组关于笼形金属硅倍半氧烷制备方法的研究历程。随着不完全缩聚笼形低聚硅倍半氧烷的成功合成, 利用其硅羟基和金属形成配位键合成含有不同金属元素的笼形低聚硅倍半氧烷变得更加容易。关于笼形金属硅倍半氧烷的合成方法, 一种是通过“顶角-盖帽”的制备方法可以将几乎所有金属元素引入到硅倍半氧烷的笼形结构中, 其中多价金属离子可以充当笼中缺失的顶点, 从而制备出具有精确分子结构的笼形金属硅倍半氧烷; 另一种是利用高浓度的无机碱和烷氧基硅烷发生反应, 进一步加入氯化多价金属盐, 制备出含有Cu、Co、Fe等的笼形金属硅倍半氧烷; 另外, 本文简略地指出了现已发展成熟的笼形金属硅倍半氧烷的各种合成方法的优缺点。最后, 详细介绍了多种笼形金属硅倍半氧烷在催化和阻燃领域的应用现状, 并指出了现阶段笼形金属硅倍半氧烷的研究重点以及未来可能的发展方向。

关键词: 笼形金属硅倍半氧烷; 合成; 催化; 阻燃

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.04.0011

引用格式: 叶新明, 杨凡, 刘云兰, 等. 金属硅倍半氧烷的合成及其应用研究进展[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(4): 446-459.

YE Xinming, YANG Fan, LIU Yunlan, et al. Research progress on the synthesis and application of metallic polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2025, 46(4): 446-459.

Research Progress on the Synthesis and Application of Metallic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

YE Xinming, YANG Fan, LIU Yunlan, LI Jie, LI Yingchun

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Based on the types of metal elements, this paper introduced in detail the various cage-like metallic silsesquioxane and its precise molecular structure of almost all metal elements in the existing periodic table of elements that have been successfully synthesized. From the point of view of synthesis process, the research process of preparation methods of cage-like metallic silsesquioxane through several international and domestic research groups in recent two decades was reviewed. With the successful synthesis of incomplete polycondensation cage-like metallic silsesquioxane, it was easy to synthesize cage-like metallic silsesquioxane containing different metal elements via using its silicon hydroxyl group and metal to form coordination bonds. About the preparation method of cage-like metallic silsesquioxane, one method was almost all metal elements could be introduced into the cage structure of silsesquioxane by the “corner-cap” preparation method, in which multivalent metal ions could act as missing vertices in the cage, thereby pre-

收稿日期: 2024-04-11

基金项目: 山西省基础研究计划青年科学研究项目(202203021212154)

作者简介: 叶新明(1988-), 男, 讲师, 博士, 主要从事阻燃高分子材料方面的研究。E-mail: xmye89@nuc.edu.cn.

paring cage-like metallic silsesquioxane with precise molecular structure; another main synthesis method was to use a high concentration of inorganic bases and alkoxy silanes to react, and further adding chlorinated multivalent metal salts to prepare cage-like metallic silsesquioxane containing Cu, Co, and Fe; in addition, the advantages/disadvantages of various synthesis methods for cage-like metallic silsesquioxane were briefly pointed out. Finally, the application status of various cage-like metallic silsesquioxane in the field of catalysis and flame retardant was introduced in detail, and the recent research emphasis of cage-like metallic silsesquioxane and the future development direction were presented.

Key words: cage-like metallic silsesquioxane; synthesis; catalysis; flame retardancy

0 引言

在有机-无机杂化聚合物领域中,金属硅倍半氧烷 (Metallic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, M-POSS) 由于具有精确的分子结构和多功能性的 Si-O-M (M 表示金属) 基团引起了科研工作极大的研究兴趣^[1-3]。金属硅倍半氧烷的化

学性质与不含金属的笼形多面体低聚硅倍半氧烷 (POSS) 的差异很大,这是因为其结构中通常会包含 Si-O-M 基团,而金属的配位特性对金属硅倍半氧烷所表现出的性能起着至关重要的作用^[4-5]。七聚硅倍半氧烷(见图 1)是指与封闭的 T₈ 型笼形硅倍半氧烷相比缺少了一个硅原子,形成了“缺角”的含有 3 个 Si-OH 或者 Si-OA (A=alkali metal) 的开放式硅倍半氧烷。

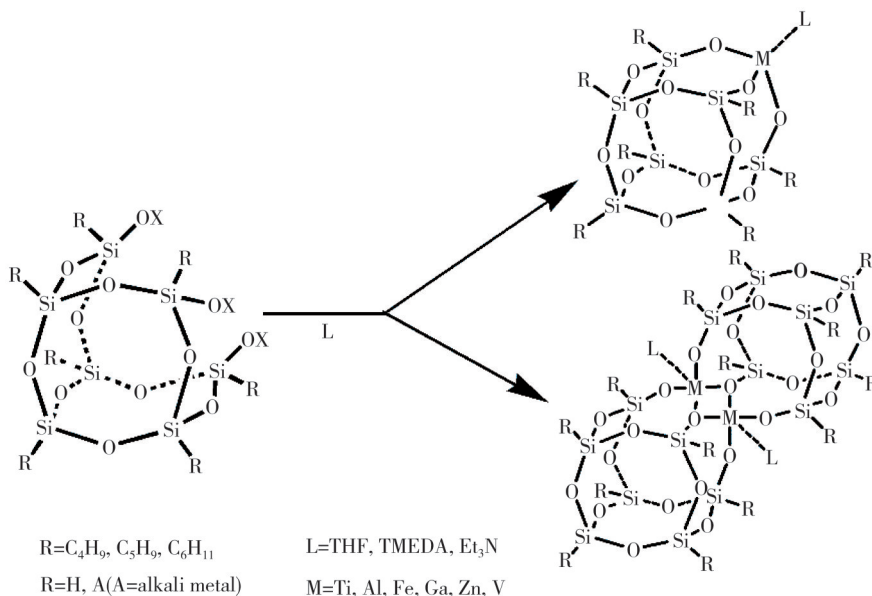


图 1 七聚硅倍半氧烷和将金属引入笼形结构式的示意图^[2,4]

Fig. 1 Schematic diagram of heptameric silsesquioxane and introduction of metal into cage structure^[2,4]

可以将几乎所有不同种类的金属元素引入到硅倍半氧烷笼子中,其中多价金属离子充当笼中缺失的顶点。该方法的优点在于:在多数情况下,由于硅倍半氧烷笼的结构在整个合成过程中不会发生变化,因此可以预测所得金属硅倍半氧烷的结构,具体合成方案的示意图如图 1 所示。近年来,通过提高无机碱性催化剂(NaOH)的浓度,使其中间产物含有大量的 Si-O-Na,进一步通过加入含有 Cu、Co 和 Fe 等的多价金属盐,形成了含有 Cu、Co、Fe 等的金属硅倍半氧烷(见图 2)。

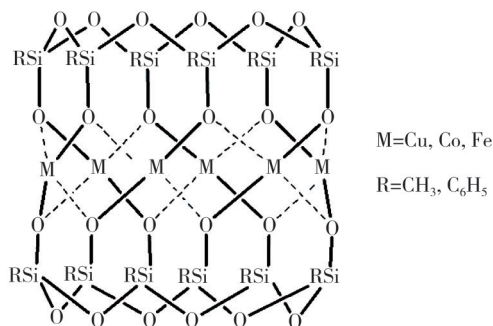


图 2 含有 Cu、Co、Fe 等的 M-POSS 的结构示意图^[1]

Fig. 2 M-POSS structure diagram containing Cu, Co, Fe and other metal^[1]

现阶段合成的金属硅倍半氧烷主要用作催化剂。含有碱金属元素的金属硅倍半氧烷可以作为合成其他种类的多面体低聚硅倍半氧烷或者含有不同种类金属元素的金属硅倍半氧烷的前驱体,进而扩大金属硅倍半氧烷家族所涉及的范围。此外,金属硅倍半氧烷可作为改性添加剂引入聚合物基体中显著提高其阻燃性、导电性、磁性和光学特性^[6-7],同时显著改善其机械性能。

1 金属硅倍半氧烷的种类

1.1 含有主族金属元素的金属硅倍半氧烷

Annand等^[8]在室温条件下,以苯为溶剂,正丁基锂(*n*-BuLi)和环己基三硅醇($\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$)的物质的量比为3:1,成功制备出七环己基含锂POSS($\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OLi})_3$) (见图3),产率为77%。Lorenz等^[9]改用含有碱金属锂的不同金属盐,同样以环己基三硅醇为原料,制备并培养出环己基含锂POSS二聚体的单晶(见图4),通过单晶衍射

测出了其准确结构。在此基础上,采用相同方法,改换含钾金属盐,该小组成功制备了含有6个钾原子的环己基含钾POSS二聚体^[4](见图5)。Li等^[10]使用实验室自制的八苯基POSS,在氯磺酸和碳酸钾的催化下,成功制备了白色粉末状八磺酸钾POSS(见图6),产率为64%。Feher等^[11]在合成含有过渡金属元素POSS的过程中发现了含有碱金属钠POSS化合物的中间体,然而,这些含钠POSS中间体离开所处溶液后并不能够稳定存在。

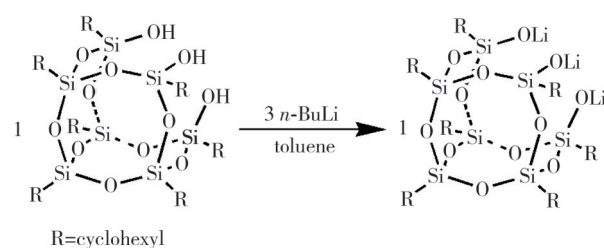


图3 七环己基含锂POSS的制备路线^[8]

Fig. 3 Preparation route of heptacyclohexyl lithium POSS^[8]

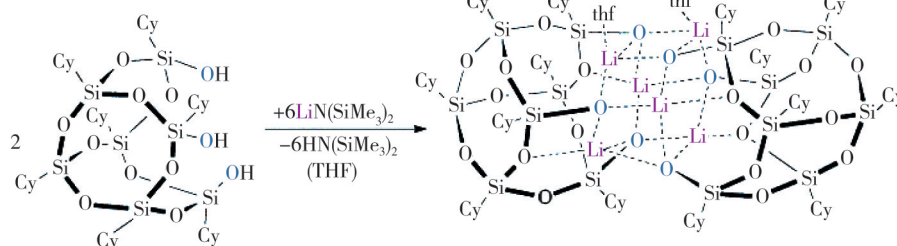


图4 环己基含锂POSS二聚体的合成路线^[9](Cy=环己基)

Fig. 4 Synthesis of cyclohexyl lithium-containing POSS dimers^[9] (Cy=cyclohexyl)

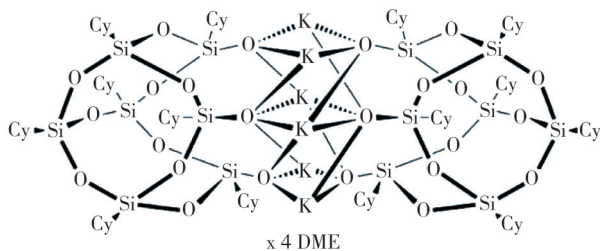


图5 环己基含钾POSS二聚体的化学结构^[4](Cy=环己基)

Fig. 5 Chemical structure of cyclohexyl potassium POSS dimer^[4] (Cy=cyclohexyl)

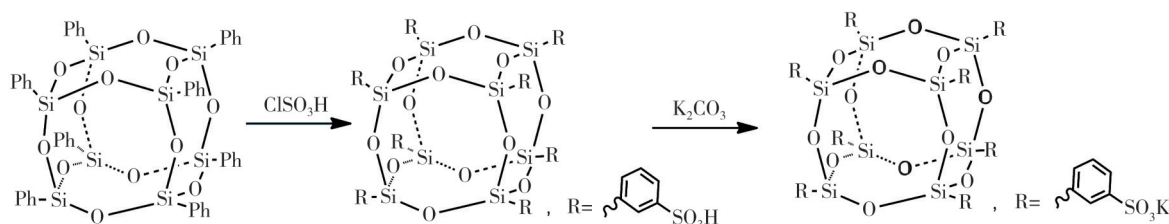


图6 八磺酸钾POSS的制备路线^[10](Ph=苯基)

Fig. 6 Preparation route of potassium octasulfonate POSS^[10] (Ph=phenyl)

对于含有第II A族金属的M-POSS的研究并不是很多,主要集中于含镁和钙POSS的合成。Liu^[12]以七环己基三硅醇为原料成功制备了多种含有不同镁原子个数的POSS(见图7)。Hanssen等^[13]利用甲基氯化镁(CH_3MgCl)来催化七环戊基三硅醇,成功制备了含有4个镁原子的二聚体Mg-POSS。Lorenz等^[14]在此基础上利用活性金属钙单质,在氨溶液中合成了首例含钙POSS(见图8),并指出此方法有望成功制备出含锶和钡的金属硅倍半氧烷。

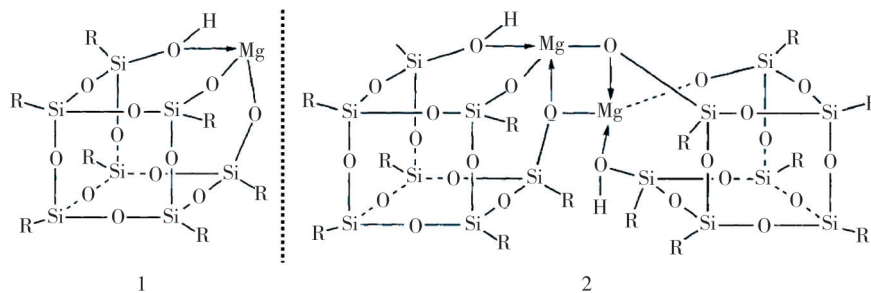


图 7 含镁 POSS 的化学结构^[12](R= 环己基)

Fig. 7 Chemical structure of magnesium-containing POSS^[12] (R=cyclohexyl)

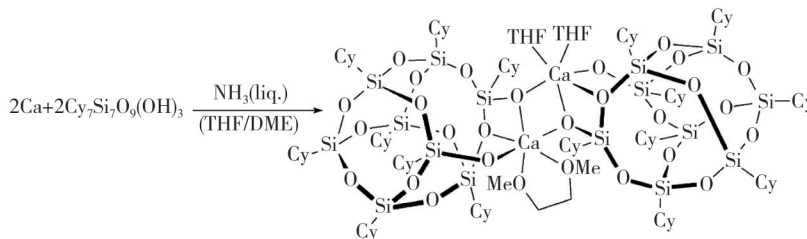


图 8 含钙 POSS 的制备路线^[14](Cy=环己基)

Fig. 8 Preparation route of calcium-containing POSS^[14] (Cy=cyclohexyl)

Lee 等^[15]以三甲基铝和不完全缩聚硅倍半氧烷三硅醇为原料,进行封角反应,但是产物容易生成含铝 POSS 的二聚体。在三苯基氧磷的催化作用下,Al-POSS 二聚体转变为顶角含铝的完整

笼形结构(见图 9)。

Skowronska-Ptasinska 等^[16]采用含有两个 Si-OH 的不完全缩聚硅倍半氧烷成功制备了铝 POSS 的二聚体和三聚体(见图 10)。

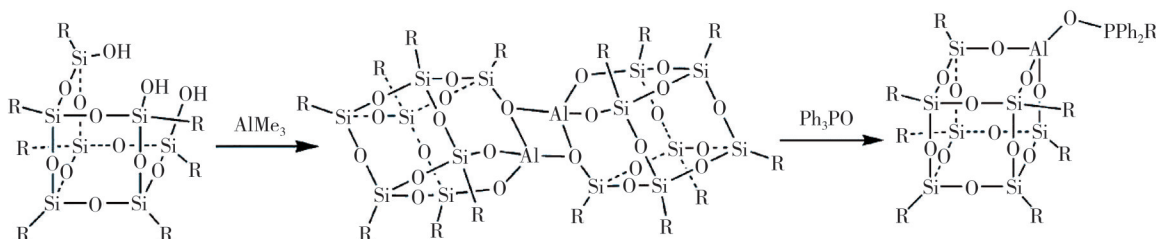


图 9 基于硅倍半氧烷三硅醇合成含铝 POSS^[15]的路线(R=环己基、苯基)

Fig. 9 Synthesis route of aluminum-containing POSS^[15] (R=cyclohexyl, phenyl) based on silsesquioxane trisilanol

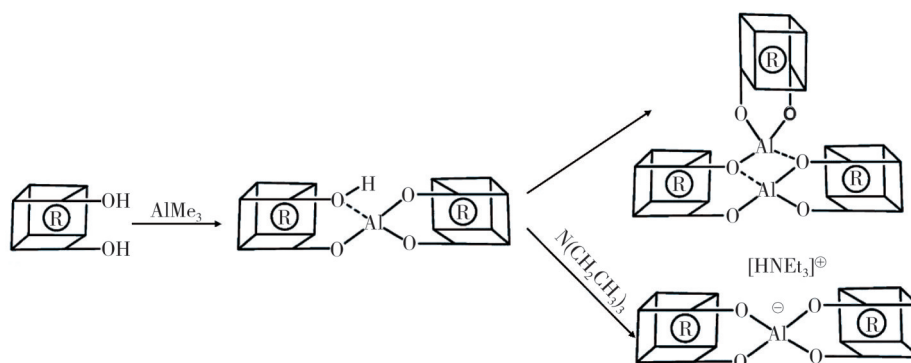


图 10 基于具有两个 Si-OH 基团的不完全缩聚硅倍半氧烷合成含铝 POSS^[16]的路线(R=环己基)

Fig. 10 Synthesis route of aluminized POSS^[16] (R=cyclohexyl) based on incompletely poly condensed silsesquioxane with two groups of Si-OH

所得 Al-POSS 可以用作 Diels-Alder 反应的催化剂,能够极大地提高反应的效率和速率。

Fina 等^[17]以七异丁基硅倍半氧烷三硅醇和三乙基铝为原料成功合成了异丁基含铝 POSS 二聚体(见

图 11(a))。Carniato 等^[18]选用了更加安全的异丙醇铝作为原料,在氧化三甲胺((CH₃)₃NO)的催化下,实现了对异丁基硅倍半氧烷三硅醇的封角反应(结构式如图 11(b)所示)。

Beletskiy 等^[19-20]合成了一种白色粉末状的含有锡元素和 C=C 双键的多功能 POSS 二聚体(见图 12)。其制备过程主要包括两步:1) 七环己基三硅醇和二甲基乙烯基氯硅烷在三乙胺的催化下,其中一个 Si-OH 替换为含有 C=C 双键的不完全缩聚硅倍半氧烷;2) 剩余的两个 Si-OH 和 Sn(O_iPr)₄ 发生反应,脱去异丙醇而生成含锡的二聚体 POSS。文中还指出这种合成方案中 R₇Si₇O₉

(OH)₃ 的 R 取代基为异丁基时,产物为粘性黄色油状异丁基含锡 POSS 二聚体。

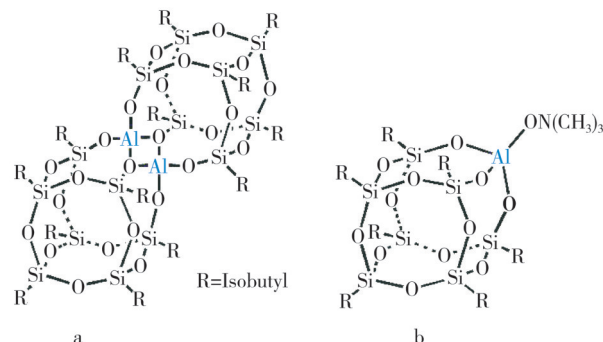


图 11 异丁基含铝 POSS 的结构式^[17-18]

Fig. 11 Structural formula of isobutyl aluminized POSS^[17-18]

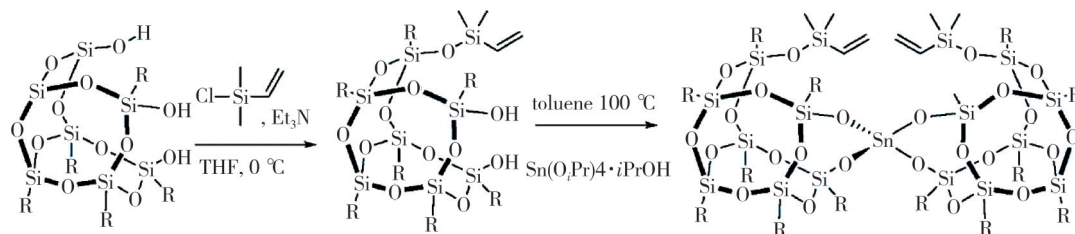


图 12 含锡 POSS 二聚体的制备路线^[19](R=环己基)

Fig. 12 Preparation route of tin-containing POSS dimer^[19](R=cyclohexyl)

1.2 含有副族金属元素的金属硅倍半氧烷

近几年, Bilyachenko 课题组做了大量关于含铜硅倍半氧烷(Cu-POSS)的研究并将其成功用于高效催化领域^[3,21-22]。在前人研究的基础上,该课题组提出了合成金属硅倍半氧烷的新方案,不再以不完全缩聚硅倍半氧烷为原料,而是以更为廉价的烷氧基硅烷为原料,在强碱性溶液(通常为 NaOH)中,通过两步法将 Cu 引入笼形结构中。具体合成路线(见图 13)(以苯基三乙氧基硅烷为例):在第一步反应中,苯基三乙氧基硅烷中的 Si-O-CH₂-CH₃ 基团在

NaOH 的催化下转变为反应性的 Si-O-Na 基团(Si/Na=1/1);在第二阶段,这些 Si-O-Na 基团与 CuCl₂(Na/Cu=2/1) 发生反应,形成了柱状含铜 POSS。与通过封角制备的 M-POSS 相比,按此方案所合成的含铜 POSS 有以下不同:1) 呈现出由三层平行层形成的空心六棱柱结构^[1,23](见图 2 和图 14);2) 笼形结构中金属含量明显增加;3) 有机取代基以甲基和苯基为主。此外,这种空心六棱柱金属硅倍半氧烷中的金属元素可以在稀盐酸或者乙酰丙酮的作用下除去,生成带有 Si-OH 的环状硅氧烷^[24](见图 15)。

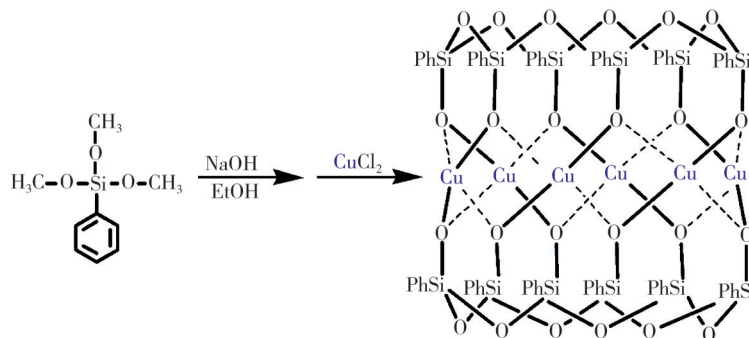


图 13 空心六棱柱苯基含铜 POSS 的合成路线(Ph=苯基)

Fig. 13 Synthesis route of hollow hexagonal prism phenyl copper POSS (Ph=phenyl)

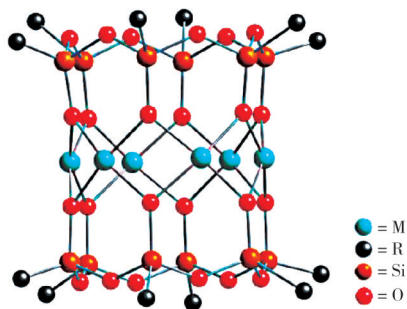


图 14 空心六棱柱金属硅倍半氧烷示意图^[1, 23]
(M=金属、R=甲基或苯基)

Fig. 14 Hollow hexagonal prism metal silsesquioxane diagram^[1, 23]
(M=metal, R=methyl or phenyl)

其他关于含第 II B 族~第 VII B 族金属元素 POSS 的制备, 主要涉及到 Zn、V、Ti、Mn 和 Mo 等元素。Fina 等^[25]通过“顶角盖帽反应”并利用二

乙基锌实现了对七异丁基硅倍半氧烷三硅醇的封角, 生成了含有锌的金属硅倍半氧烷(见图 16(a)), 并将其用于提高聚丙烯复合材料的阻燃性能。Carniato 等^[26]同样利用“顶角盖帽反应”合成了含有钒(见图 16(b))和钛(见图 16(c))的金属硅倍半氧烷, 并利用在线红外技术详细描述了反应过程。Hay 等^[27]采用四异丙醇钛和八苯基四硅醇在四氢呋喃溶液中发生反应, 生成了线性的含钛多聚体 POSS(见图 16(d))。但是, 所形成的 Ti-POSS 除了丙酮外几乎不溶于其他有机溶剂。Bilyachenko 等^[28]采用与合成含铜硅倍半氧烷类似的方案制备了含锰硅倍半氧烷, 并指出此种方案也可以制备含有其他二价金属(如钴、镍和镉)的硅倍半氧烷。

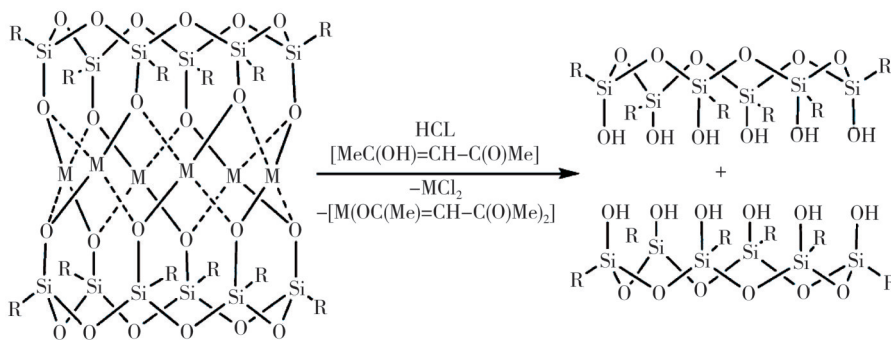


图 15 柱金属硅倍半氧烷中除去金属元素的示意图^[24]

Fig. 15 Schematic diagram of removing metal elements from pillar metal silsesquioxane^[24]

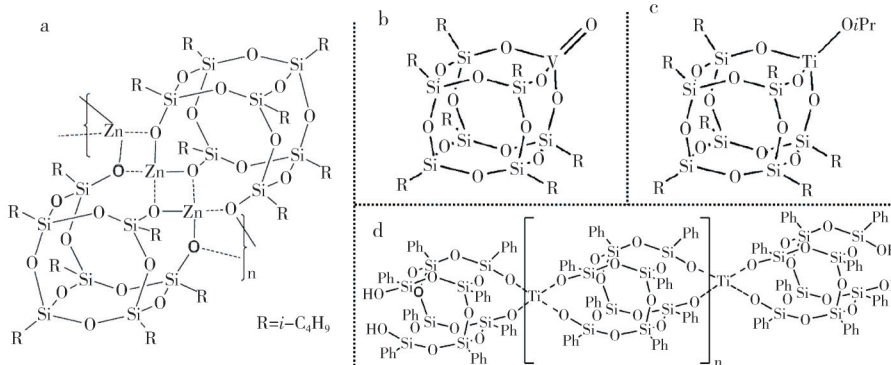


图 16 含锌、钒和钛的金属硅倍半氧烷结构式^[25-27](R=异丁基、Ph=苯基)

Fig. 16 Structural formula of metal silsesquioxane containing zinc, vanadium and titanium^[25-27](R=isobutyl, Ph=phenyl)

1.3 含有第 VIII 族金属元素的金属硅倍半氧烷

Pinkert 等^[29]对含铁 POSS 的制备方法进行了详细的总结, 并强调将铁原子引入 POSS 笼形结构中能够带来独特的催化性能。Edelmann 报道了第一例含铁 POSS, 是在氯化铁的催化下, 以铁原子替代含锂七聚硅倍半氧烷的 3 个锂原子, 形成了含铁 POSS, 其中螯合了四甲基乙二胺使铁的配位达到饱和(见

图 17)。Hay 课题组利用环戊基硅倍半氧烷三硅醇和氯化亚铁制备了第一例含有二价铁的金属硅倍半氧烷(见图 17)。Shapley 等^[30]采用环戊基硅倍半氧烷三硅醇和氯化铁发生反应, 在三乙胺催化下生成了含铁的二聚体 POSS, 并在加入四甲基乙二胺后会生成只含有一个铁原子的金属硅倍半氧烷。Nehete 等^[31]同样利用了含有 3 个 Si-OH 的物质与二价铁盐发生反应, 同时由于硅醇的取代基较小, 通过一

步法合成了两种由Si—O—Fe和Fe—O—Fe组成的笼形富含铁元素的金属硅倍半氧烷,然后利用单晶X射线衍射等手段分析出了其准确结构,并指出此

方案有望合成其他含有过渡金属元素的笼形金属硅倍半氧烷。另外,此方案也可以合成由Si—O—Sb和Sb—O—Sb组成的笼形含锑的金属硅倍半氧烷^[32]。

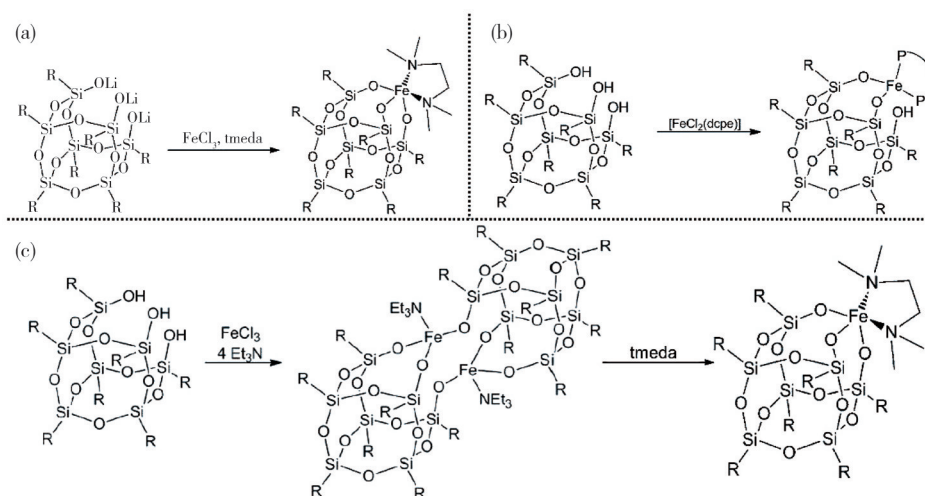
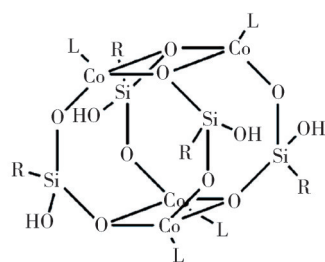
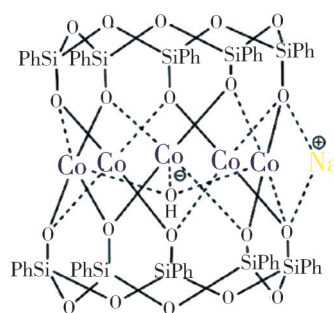


图17 含铁POSS的制备路线^[29](a中R=环己基、b和c中R=环戊基、dcpe=二环己基膦酰基-乙烷、tmeda=四甲基乙二胺、Et₃N=三乙胺)
Fig. 17 Preparation route of iron-containing POSS^[29](R=cyclohexyl in a, R=cyclopentyl in b and c, dcpe=dicyclohexylphosphono-ethane, tmeda=tetramethylethylenediamine, Et₃N=triethylamine)

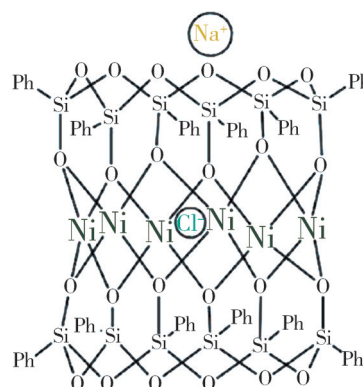
Nehete等^[33]采用与合成富含铁POSS相似的合成路线,制备出了由Si—O—Co和Co—O—Co组成的笼形富含钴元素的金属硅倍半氧烷,并利用红外、元素分析和单晶X射线衍射得出了其精确结构式(见图18(a))。Bilyachenko课题组报道了第一例笼状五核含钴硅倍半氧烷^[34](见图18(b)),具体合成方案为:利用苯基三乙氧基硅烷和氢氧化钠发生反应,生成含有Si—O—Na基团的中间体,继续在混合溶液中加入氯化钴得到含钴硅倍半氧烷。但是,此方案产物的产率只有29%,而且产物中会有氢氧化钠配体,因此,所得分子式为(PhSiO_{1.5})₁₀(CoO)₅(NaOH)。此外,该小组专注于五核和六核^[35](见图18(c))的含镍笼形多面体硅倍半氧烷的设计^[36],研究中发现这些化合物的核数可以通过使用特定溶剂在前驱体的自组装反应过程中进行控制,如:在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中容易形成五核结构,而在二甲基亚砜(DMSO)中较易产生六核结构。



(a) [(RSi(OH)O₂)Co(OPMe₃)₄]₄ [R=(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)N(SiMe₃)]



(b) (PhSiO_{1.5})₁₀(CoO)₅(NaOH)



(c) [(PhSiO₂)₆]₂Ni₆

图18 含钴和镍POSS的化学结构^[33-36](L=甲基、*i*Pr=异丙基)

Fig. 18 Chemical structure of POSS containing cobalt and nickel^[33-36](L=methyl, *i*Pr=isopropyl)

基于以上良好的实验结果,该课题组设计了含有不同数量Ni(II)离子的笼形硅倍半氧烷,并报道了具有双核、四核、五核和六核等不同核数的6种镍

基笼形硅倍半氧烷的合成^[37], 其中特别强调了合成条件对核数和所形成特征结构的影响。

1.4 含有两种金属元素的硅倍半氧烷

Veith 等^[38-39]利用多环铝硅氧烷 ($[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8$ $[\text{AlO}(\text{OH})]_4$) 分别与 Zn、Ge、Pb 和 Sn 等金属盐发生反应, 得到了 4 种不同的含有双金属的硅倍半氧烷(见图 19)。Miersch 等^[40-41]通过 BiCl_3 与过量的 Me_3SiONa 在温和条件下发生部分水解生成了含有铋和钠的双金属多面体硅倍半氧烷, 并强调产物的结构式中 Bi/Na/Si 的原子比取决于所选

用原料的比例。此外, Bilyachenko 等^[23, 34]发现采用 NaOH 作为强碱制备金属硅倍半氧烷时, 所得的产物中常常会出现配位的钠离子。由以上分析可知, 现阶段采用七烷基硅倍半氧烷三硅醇和多价金属盐发生反应制备笼形金属硅倍半氧烷的有机取代基多为环己基和环戊基, 很少有关于其他取代基的详细研究。同时, 采用烷氧基硅烷、氢氧化钠和多价金属盐通过两步反应得到的笼形金属硅倍半氧烷的取代基多为甲基和苯基。因此, 替换不同有机取代基, 制备出更多类型的笼形金属硅倍半氧烷可能是将来的研究热点。

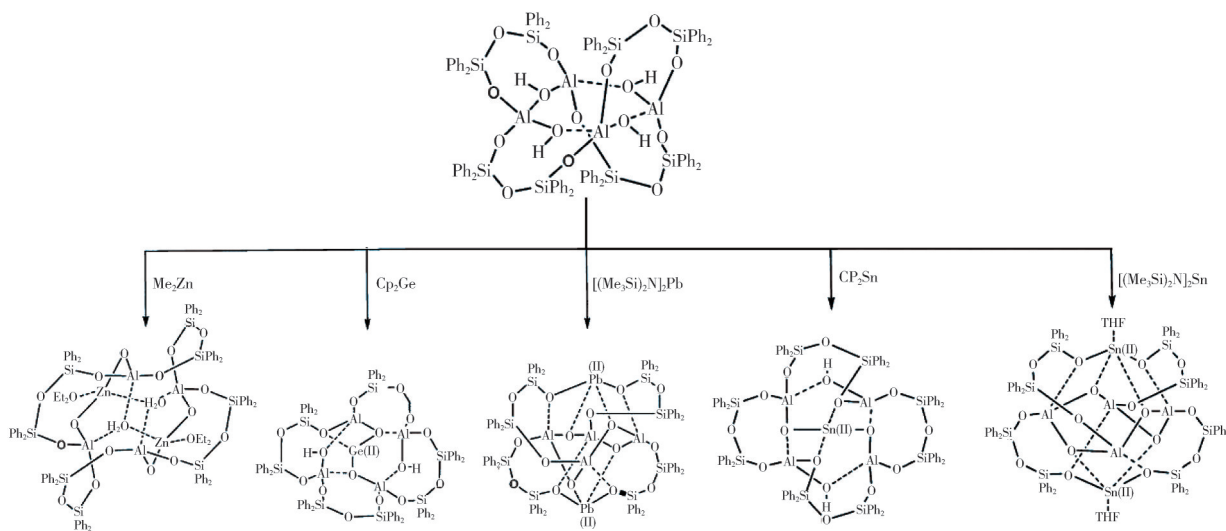


图 19 Al-Zn、Al-Ge、Al-Pb 和 Al-Sn 硅倍半氧烷的合成路线^[38-39]

Fig. 19 Synthesis route of Al-Zn, Al-Ge, Al-Pb and Al-Sn silsesquioxane^[38-39]

2 金属硅倍半氧烷的应用

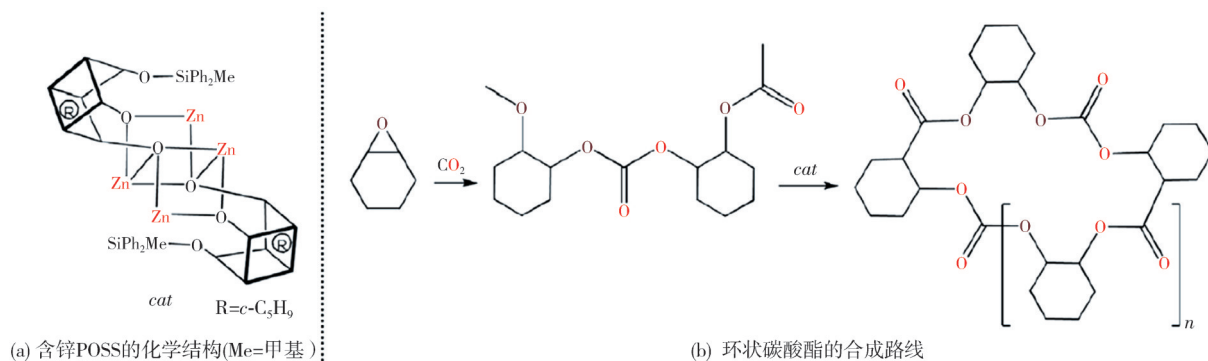
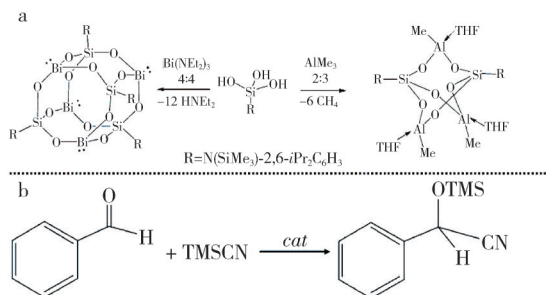
2.1 金属硅倍半氧烷在催化领域中的应用

借助现阶段金属硅倍半氧烷的改进合成方法, 能够可控合成含各种金属元素的硅倍半氧烷。金属硅倍半氧烷的催化性能由金属原子的性质以及硅氧烷基体的特性决定^[42], 其可用于均相或异相催化, 可通过硅原子上的官能团将催化剂接枝到无机表面, 硅氧烷本身也能够担当催化剂的角色^[43]。

自 20 世纪 90 年代以来, 全球许多科研团队被 M-POSS 的催化活性所吸引, 这是由多种原因决定的: 首先, M-POSS 具有精确而规整的化学结构; 其次, 通过改变合成方法和反应原料能够可控地引入 M-POSS 中的催化核心(金属元素)。Duchateau 小组^[44]制备了一种含锌环戊基金属硅倍半氧烷二聚体(两个 POSS 笼间夹有 4 个锌离子)(见图 20(a)), 该化合物能够催化环己烯氧化

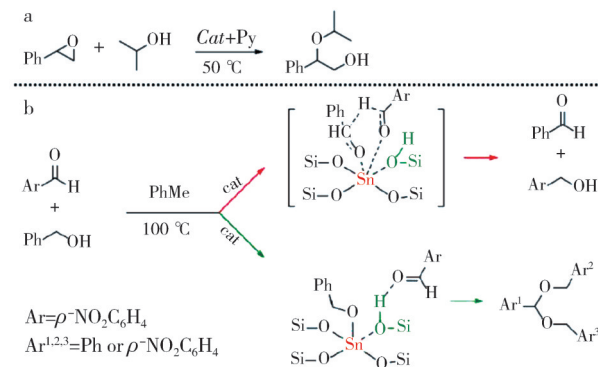
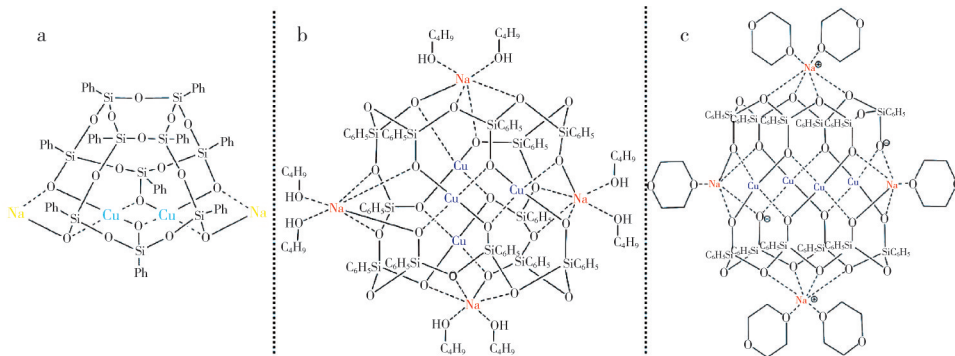
物与 CO_2 发生反应, 最终生成环状碳酸酯(催化路线如图 20(b)所示), 且就活性和最佳聚合条件而言, 该化合物与苯氧化锌体系更为相似。Li 等^[45]利用 Si-OH 与三甲基铝的自组装过程制备了并不含有环状 Si-O-Si , 而只含有 Si-O-Al/Si-O-Bi 片段的金属硅倍半氧烷(见图 21(a))。将其用于催化三甲基甲硅烷基氰化物(TMSCN)与苯甲醛的加成反应, 发现 Bi-POSS 在 TMSCN 与众多醛或酮的化学反应中比 Al-POSS 的催化活性高, 摩尔分数可低至 0.05%。

Beletskiy 等^[19-20]发现含有锡元素和 $\text{C}=\text{C}$ 双键的多功能 POSS 二聚体(见图 12)是一种路易斯酸催化剂, 摩尔分数仅为 0.5% 便能够催化环氧化物开环和氯化物的转移(见图 22(a))。这些反应过程中的催化剂(含锡 POSS)在升高温度(55 °C 升高到 100 °C)后, 催化活性明显提高。同时, 含锡 POSS 可以作为乙缩醛形成反应的催化剂(见图 22(b))。

图20 含锌POSS的化学结构和环状碳酸酯的合成路线^[44]Fig. 20 The chemical structure of zinc-containing POSS and the synthetic route of cyclic carbonate^[44]图21 Al-POSS、Bi-POSS催化剂和氰化物的合成路线^[45](Et=乙基、iPr=异丙基、Me=甲基、THF=四氢呋喃)Fig. 21 Synthesis route of Al-POSS, Bi-POSS catalyst and cyanide^[45](Et=ethyl, iPr=isopropyl, Me=methyl, THF=tetrahydrofuran)

笼形金属硅倍半氧烷的另一个重要的催化作用是催化有机C-H化合物的氧化^[46]。Bilyachenko等^[47]合成了第一例含有金属Na和Cu的“冷却塔”式笼形金属硅倍半氧烷(见图23(a)),并详细介绍了其在苯(在硝酸或三氟乙酸存在的情况下,以过氧化氢为氧化剂,产率41%)和苯乙醇(以叔丁基过氧化氢为氧化剂,产率接近100%)的氧化反应中具有很高的催化活性。该小组另外制备了两种含有金属Na和Cu的“球”状和“三明治”状笼形金属硅倍半氧烷^[48],值

得关注的是,这些金属硅倍半氧烷在过氧化物氧化过程中所表现出的高催化活性不仅取决于它们的分子结构,也可能与由Cu和Na通过自组装形成的“三明治”状超分子化合物有很大的关联。自组装的结果导致了2D规则网状结构的形成。同时,该小组制备了笼状五核含钴(见图19(b))^[34]和六核含镍(见图19(c))^[36]硅倍半氧烷,含钴POSS对烷烃和醇类的氧化反应显示出较高的催化活性(烷烃0.5h后产率为62%,醇类16h后产率为94%)(见图24)。

图22 含锡POSS的催化反应过程^[19]Fig. 22 The catalytic reaction process of tin-containing POSS^[19]图23 “冷却塔”型(a)^[47]、“球”状^[48](b)和“三明治”^[48](c)状含铜硅倍半氧烷的化学结构(Ph=苯基)Fig. 23 The chemical structures of “cooling tower” type (a)^[47], “sphere” type^[48] (b) and “sandwich” type^[48] (c) copper-containing silsesquioxane (Ph=phenyl)

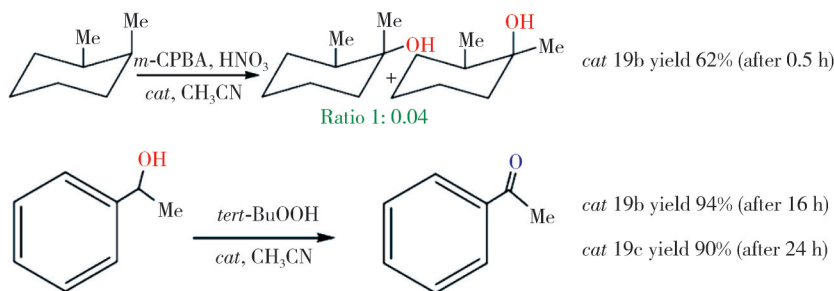


图 24 笼形金属硅倍半氧烷催化 C-H 有机化合物的氧化路线

Fig. 24 The oxidation route of C-H organic compounds catalyzed by cage metal silsesquioxane

2.2 金属硅倍半氧烷在聚合物性能改性中的应用

Ye 等^[49]采用苯基三乙氧基硅烷与水合氢氧化锂/氢氧化钠发生反应生成了七苯基含锂 POSS (Li-Ph-POSS) (见图 25) 和七苯基含钠 POSS (Na-Ph-POSS)^[50], 并将其用于阻燃环氧树脂 (EP)。研究发现溶解了 Li-Ph-POSS 的环氧树脂溶液透明性良好, TEM 测试结果显示 Li-Ph-POSS 在 EP 基体中呈现纳米级球形颗粒 (直径 30~40 nm) 分散。在质量分数为 4% 的较低添加量下, 含 Li-Ph-POSS 的 EP 复合材料显示出较低的热释放 (热释放速率峰值 (即 p-HRR) 降低了 61%, 总热释放 (即 THR) 降低了 36%) 和烟释放 (烟雾生成速率峰值 (即 p-SPR) 降低了 44%)。Na-Ph-POSS 的引入 (质量分数 5% 的添加量下) 同样显著减少了 EP 复合材料在燃烧过程中的热量 (p-HRR 降低了 45.9%) 和烟的释放量 (p-SPR 降低了 43.2%), 同时能够显著降低复合材料的介电常数。Li 等^[10]将制备的八磺酸钾 POSS (见图 6) 通过熔融共混法用于阻燃聚碳酸酯 (PC), 在极低的添加量 (质量分数 0.25%) 下, 可使聚碳酸酯复合材料的极限氧指数 (LOI) 提高到 33%, 并通过垂直燃烧 (UL-94) V-0 级。

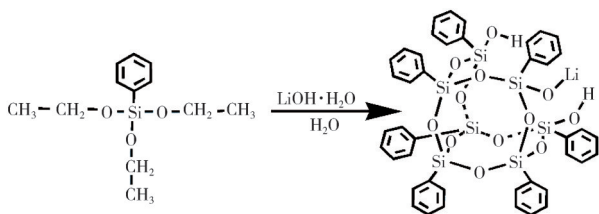


图 25 七苯基含锂 POSS 的制备路线^[49]

Fig. 25 Preparation route of heptaphenyl lithium POSS^[49]

Fina 等^[17,25]将制备的异丁基含铝二聚体 POSS (图 11(a)) 和含锌多聚体 POSS (图 16(a)) 在质量分数 10% 的添加量下通过熔融共混添加于聚丙烯 (PP) 中, 详细研究了由于 Al-POSS 和 Zn-POSS 的引入对

所形成复合材料热稳定性和阻燃性能的影响。结果表明, 添加 Al-POSS 可以明显降低 PP 复合材料的燃烧速率、热释放速率 (p-HRR 降低了 43%)、CO 和 CO₂ 的释放速率 (分别降低 10% 和 18%), Zn-POSS 对 PP 复合材料的燃烧行为并无影响。造成这种结果的原因可能与 Al-POSS 的化学活性有关, 且在聚合物燃烧过程中, Al-POSS 可以促进催化成炭进而提高其热稳定性。

Carniato 等合成了含铝^[18] (见图 11(b))、钒^[26] (见图 16(b)) 和钛^[18,26] (见图 16(c)) 的金属硅倍半氧烷, 并制备了 Al-POSS 和 Ti-POSS 的 PP 复合材料 (添加量为 3% (质量分数))。通过对比研究发现, 与 Al-POSS/PP 复合材料相比, 添加 Ti-POSS 的 PP 复合材料在空气氛下显示出较高的热稳定性 (在 250 °C 下 240 min 后, Ti-POSS/PP 和 Al-POSS/PP 复合材料的残留物分别为 60% 和 10%), 而且 Ti-POSS 能够沿着特定的晶体学方向驱动 PP 的结晶过程。此外, 该小组以四乙基氢氧化铵对氨丙基七异丁基 POSS “剪角” 产生氨丙基六异丁基三硅醇和七异丁基三硅醇两种中间体, 然后, 通过四异丙醇钛对中间体 “封角”, 生成了含有钛和氨基的多面体硅倍半氧烷 (Ti-NH₂-POSS) (见图 26)^[51]。该小组将制备的 Ti-NH₂-POSS 以质量分数 5% 的添加量通过反应熔融共混接枝到聚 (丙烯-g-马来酸酐) 大分子中^[52], 研究表明, Ti-NH₂-POSS 在 PP/gMA 基体中分散性良好, 提高了所形成复合材料的热稳定性 (在 250 °C 下 240 min 后, 残留物为 50%, 远高于直接熔融共混的 PP/gMA/POSS 复合材料的 10%)。

Zeng 等^[6]采用乙醇胺对异丁基含钛 POSS (见图 16(c)) 改性后得到含有氨基的钛 POSS (见图 27(a)), 并将其用于阻燃 EP。研究发现: 质量分数 5% 的 MEA-Ti-POSS 和质量分数 5% 的 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂 (DOPO) 复配后, 可以将复合材料的氧指数由纯 EP 的 25.2% 提高到 32.7%, 并通

过垂直燃烧(UL-94)的V-0等级。锥形量热测试结果显示, MEA-Ti-POSS和DOPO复配可以有效降低复合材料在燃烧过程中的热释放(p -HRR降低了63%)和烟释放(p -SPR降低了50%), 同时能够提高复合材料的机械性能。Wu等^[53]采用与以上相同的方法合成了Ti-NH₂-POSS, 并进一步通过Kabachnik-Fields反应将DOPO接枝到了POSS笼上(见图27(b)), 形成了含有N、P和Ti等多种元素的POSS化合物。研究发现, 由于Ti-POSS-bisDOPO结构设

计的独特性, Ti-POSS-bisDOPO可以自组装成纳米颗粒, 从而在环氧基体中获得良好的分散性。同时, Ti-POSS-bisDOPO的引入(添加量3%(质量分数))使EP复合材料的氧指数提高到29.2%, 达到自熄材料的标准, 并通过垂直燃烧(UL-94)的V-0等级, 且会降低在燃烧过程中的热释放(p -HRR降低了53.3%)、烟释放(p -SPR降低了32.1%)和有毒气体的释放(CO的产生降低了45.5%)。

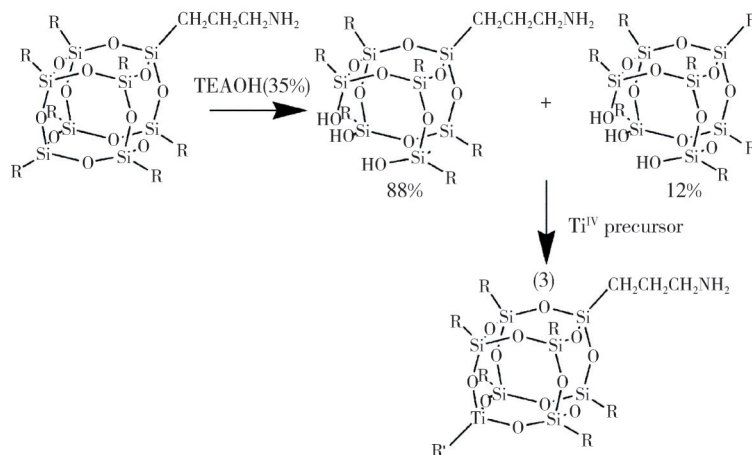


图26 Ti-NH₂-POSS的合成路线示意图^[51](R=异丁基、R'=异丙基、TEAOH=四乙基氢氧化铵)

Fig. 26 Ti-NH₂-POSS synthesis route diagram^[51] (R=isobutyl, R'=isopropyl, TEAOH=tetraethylammonium hydroxide)

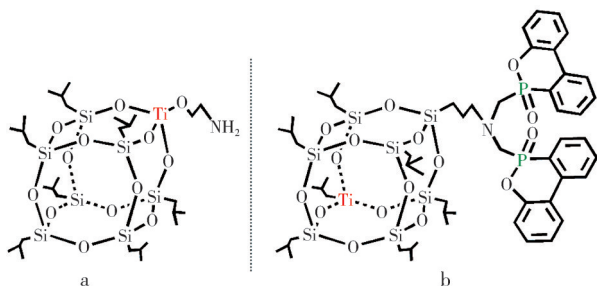


图27 MEA-Ti-POSS^[6]和Ti-POSS-bisDOPO^[53]的化学结构

Fig. 27 Chemical structures of MEA-Ti-POSS^[6] and Ti-POSS-bisDOPO^[53]

3 总结及研究展望

基于单取代不完全缩聚硅倍半氧烷三硅醇化合物得到金属硅倍半氧烷, 这种实验方案在前期合成笼形金属硅倍半氧烷中占有主导地位, 通过“顶角-盖帽”法能够得到具有明确特定结构的几乎涉及所有金属元素的笼形金属硅倍半氧烷而不影响硅倍半氧烷的主体机构。此外, 包含2或4个Si-OH基团的硅氧烷笼的合成, 使合成不同拓扑结构的金属硅倍半氧烷分子成为可能。另外一种重要的合成方法是以有机硅氧烷为起始原料, 在无机强碱(NaOH和KOH)的作用下, 首先形成低

分子量的含有碱金属的环状或者线性的金属硅倍半氧烷, 然后, 在多价金属盐的作用下形成含有单金属和多金属的笼形金属硅倍半氧烷。以该方法合成的笼形金属硅倍半氧烷可以被进一步功能化修饰或者通过自组装形成超分子化合物。所得到的这些笼形金属硅倍半氧烷由于其含有一种或多种金属元素, 因此在含C-H的有机化合物的氧化反应中具有高效的催化活性。在聚合物性能改性方面的应用主要为增加聚合物的阻燃性能, 这是由于笼形金属硅倍半氧烷包含有Si-O-Si和Si-O-C以及金属元素, 在燃烧过程中可以产生热稳定和氧化稳定的碳氧化硅层, 从而阻止燃烧, 并且金属元素可以起到催化成炭的作用。

目前, 以烷氧基硅烷为原料制备的笼形金属硅倍半氧烷大多应用在催化领域, 在复合材料领域应用的笼形金属硅倍半氧烷仍然主要以不完全缩聚笼形硅倍半氧烷三硅醇为原料来得到, 这种制备方法势必会造成合成难度大、原料成本高且制备周期长的结果。然而, 以烷氧基硅烷为原料合成的笼形金属硅倍半氧烷的产率和量级都较低, 且最终结构并不单一和可控。因此, 仍然需

要探索新的制备方法以合成产率高和结构单一的笼形金属硅倍半氧烷,或者进一步探索多金属的笼形金属硅倍半氧烷制备方法,这是一种获得独特笼形金属硅倍半氧烷的简单方法。此外,笼形金属硅倍半氧烷的硅原子使用不同的官能团将会改变在自组装的形貌和在聚合物中的分散性。最后,笼形金属硅倍半氧烷的多元化还可以为其开辟新的高技术、高价值的应用,并可运用于多种领域。

参考文献:

- [1] BILYACHENKO A N, KULAKOVA A N, LEVITSKY M M, et al. Unusual tri-, hexa-, and nonanuclear Cu(II) cage methylsilsesquioxanes: Synthesis, structures, and catalytic activity in oxidations with peroxides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(7): 4093-4103.
- [2] EDELMANN F T. Metallasilsesquioxanes: Synthetic and structural studies[J]. *Cheminform*, 2005, 36(8).
- [3] BILYACHENKO D A N, DRONOVA D M S, YALYMOV A I, et al. Cage-like copper(II) silsesquioxanes: Transmetalation reactions and structural, quantum chemical, and catalytic studies[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(24): 8758-8770.
- [4] GIEßMANN S, LORENZ V, LIEBING P, et al. Synthesis and structural study of new metallasilsesquioxanes of potassium and uranium[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(8): 2415-2419.
- [5] CORDES D B, LICKISS P D, RATABOUL F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2081-2173.
- [6] ZENG B R, HU R, ZHOU R R, et al. Co-flame retarding effect of ethanolamine modified titanium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes in epoxy resin [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(1): e5266.
- [7] STRACHOTA B, STRACHOTA A, HORODECKA S, et al. Polyurethane nanocomposites containing the chemically active inorganic Sn-POSS cages[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 143: 104338.
- [8] ANNAND J, ASPINALL H C, STEINER A. Novel heterometallic lanthanide silsesquioxane [J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(17): 3941-3943.
- [9] LORENZ V, GIEßMANN S, GUN'KO Y K, et al. Fully metalated silsesquioxanes: Building blocks for the construction of catalyst models [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(35): 4603-4606.
- [10] LI Z Q, YANG R J. Flame retardancy, thermal and mechanical properties of sulfonate-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (S-POSS)/polycarbonate composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 116: 81-87.
- [11] FEHER F J, BUDZICHOWSKI T A. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry [J]. *Polyhedron*, 1995, 14(22): 3239-3253.
- [12] LIU J C. A bimetallic siloxane cage model catalyst. Synthesis, characterization and polymerization behaviour of $[(c-C_6H_{11})_7(Si_7O_{12})MgTiCl_3]_n$ ($n=1, 2$) [J]. *Chemical Communications*, 1996(10): 1109-1110.
- [13] HANSEN R W J M, MEETSMA A, VAN SANTEN R A, et al. Synthesis, structural characterization, and transmetalation reactions of a tetranuclear magnesium silsesquioxane complex [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(16): 4049-4052.
- [14] LORENZ V, BLAUROCK S, EDELMANN F T. $[\{\mu-Cy_8Si_8O_{13}\}_2Ca(DME)Ca(THF)_2]$ -The first metallasilsesquioxane derivative of a heavier alkaline earth metal [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 2008, 634(3): 441-444.
- [15] LEE A, XIAO J, FEHER F J. New approach in the synthesis of hybrid polymers grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their physical and viscoelastic properties [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 438-444.
- [16] SKOWRONSKA-PTASINSKA M D, DUCHATEAU R, VAN SANTEN R A, et al. Steric factors affecting the brønsted acidity of aluminosilsesquioxanes [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001(1): 133-137.
- [17] FINA A, ABBENHUIS H C L, TABUANI D, et al. Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(5): 1064-1070.
- [18] CARNIATO F, FINA A, TABUANI D, et al. Polypropylene containing Ti- and Al-polyhedral oligomeric silsesquioxanes: Crystallization process and thermal properties [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(47): 475701.
- [19] BELETSKIY E V, SHEN Z, RIOFSKI M V, et al. Tetrahedral Sn-silsesquioxane: Synthesis, characterization and catalysis [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(99): 15699-15701.
- [20] BELETSKIY E V, HOU X L, SHEN Z L, et al.

- Supported tetrahedral oxo-Sn catalyst: Single site, two modes of catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(13): 4294-4297.
- [21] ASTAKHOV G S, LEVITSKY M M, BANTREIL X, et al. Cu(II)-silsesquioxanes as efficient precatalysts for Chan-Evans-Lam coupling [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, 906: 121022.
- [22] ASTAKHOV G S, BILYACHENKO A N, KORLYUKOV A A, et al. High-cluster (Cu_9) cage silsesquioxanes: synthesis, structure, and catalytic activity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(18): 11524-11529.
- [23] BILYACHENKO A N, KHRUSTALEV V N, ZUBAVICHUS Y V, et al. High-nuclearity (Cu_8 -based) cage silsesquioxanes: Synthesis and structural study [J]. *Crystal Growth and Design*, 2018, 18(4): 2452-2457.
- [24] LEVITSKY M M, BILYACHENKO A N. Modern concepts and methods in the chemistry of polyhedral metallasiloxanes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 306: 235-269.
- [25] FINA A, ABBENHUIS H C L, TABUANI D, et al. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2275-2281.
- [26] CARNIATO F, BOCCALERI E, MARCHESE L, et al. Synthesis and characterisation of metal isobutyl-silsesquioxanes and their role as inorganic-organic nanoadditives for enhancing polymer thermal stability [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(4): 585-591.
- [27] HAY M T, SEURER B, HOLMES D, et al. A novel linear titanium(IV)-POSS coordination polymer [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2108-2110.
- [28] BILYACHENKO A N, KULAKOVA A N, SHUL'PINA L S, et al. Family of penta- and hexanuclear metallasilsesquioxanes: Synthesis, structure and catalytic properties in oxidations [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, 867: 133-141.
- [29] PINKERT D, LIMBERG C. Iron silicates, iron-modulated zeolite catalysts, and molecular models thereof [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(30): 9166-9175.
- [30] SHAPLEY P A, BIGHAM W S, HAY M T. New Fe(III) and Os(VI) silsesquioxanes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 345: 255-260.
- [31] NEHETE U N, ANANTHARAMAN G, CHANDRASEKHAR V, et al. Polyhedral ferrous and ferric siloxanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(29): 3832-3835.
- [32] NEHETE U N, ROESKY H W, JANCIK V, et al. Polyhedral antimony(III) and bismuth(III) siloxanes: Synthesis, spectral studies, and structural characterization of $[Sb(O_3SiR)]_4$ and $[Bi_{12}(O_3SiR)_8(\mu_3-O)_4Cl_4(THF)_8]$ ($R=(2,6-iPr_2C_6H_3)N(SiMe_3)$) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360(4): 1248-1257.
- [33] NEHETE U N, ROESKY H W, ZHU H P, et al. Polyhedral cobalt(II) and iron(II) siloxanes: Synthesis and X-ray crystal structure of $[(RSi(OH)O_2)Co(OPMe_3)]_4$ and $[(RSiO_3)_2(RSi(OH)O_2)_4(\mu_3-OH)_2Fe_8(THF)_4]$ ($R=(2,6-iPr_2C_6H_3)N(SiMe_3)$) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(20): 7243-7248.
- [34] BILYACHENKO A N, YALYMOV A I, LEVITSKY M M, et al. First cage-like pentanuclear Co(II)-silsesquioxane [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(35): 13663-13666.
- [35] BILYACHENKO A N, YALYMOV A I, SHUL'PINA L S, et al. Novel cage-like hexanuclear nickel(II) silsesquioxane. synthesis, structure, and catalytic activity in oxidations with peroxides [J]. *Molecules*, 2016, 21(5): 665.
- [36] LEVITSKY M M, YALYMOV A I, KULAKOVA A N, et al. Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2017, 426: 297-304.
- [37] BILYACHENKO A N, YALYMOV A, DRONOVA M, et al. Family of polynuclear nickel cage-like phenylsilsesquioxanes; features of periodic networks and magnetic properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(21): 12751-12763.
- [38] VEITH M, HRELEVA-CARPAROTTI H, HUCH V. Two new metal derivatives of the alumosiloxane $[Ph_2SiO]_8[AlO(OH)]_4$: $[Ph_2SiO]_8[AlO_2(Na)]_4 \cdot 5(THF)$ and $[Ph_2SiO]_8[AlO(OH)]_2[AlO_2]_2[Zn(OH)]_2 \cdot 2(OEt_2)$ [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692(13): 2784-2788.
- [39] VEITH M, HRELEVA H, GASTHAUER M, et al. Germanium(II)-, zinn(II)- und blei(II)-derivatives des polycyclic alumosiloxane $[Ph_2SiO]_8[Al(O)OH]_4$ [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2006, 632(6): 985-991.
- [40] MIERSCH L, RÜFFER T, LANG H, et al. A novel water-soluble hexanuclear bismuth oxido cluster-synthesis, structure and complexation with polyacrylate [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 30: 4763-4769.

- [41] MIERSCH L, SCHLESINGER M, TROFF R W, et al. Hydrolysis of a basic bismuth nitrate-formation and stability of novel bismuth oxido clusters [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(25): 6985-6990.
- [42] LORENZ V, EDELMANN F T. Metallasilsesquioxanes [J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 2005, 53: 101-153.
- [43] WARD A J, MASTERS A F, MASCHMEYER T. Metallasilsesquioxanes: Molecular analogues of heterogeneous catalysts [M]//HARTMANN-THOMPSON C. *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010: 135-166.
- [44] DUCHATEAU R, VAN MEERENDONK W J, HUIJSER S, et al. Silica-grafted diethylzinc and a silsesquioxane-based zinc alkyl complex as catalysts for the alternating oxirane-carbon dioxide copolymerization [J]. *Organometallics*, 2007, 26(17): 4204-4211.
- [45] LI Y, WANG J, WU Y, et al. Synthesis of metallasilsesquioxanes of group 13-15 and their application in catalysis [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42 (37): 13715-13722.
- [46] LEVITSKY M M, BILYACHENKO A N, SHUL'PIN G B. Oxidation of C-H compounds with peroxides catalyzed by polynuclear transition metal complexes in Si- or Ge-sesquioxane frameworks: A review [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2017, 849: 201-218.
- [47] BILYACHENKO A N, DRONOVA M S, YALYMOV A I, et al. Binuclear cage-like copper (II) silsesquioxane ("cooling tower") - its high catalytic activity in the oxidation of benzene and alcohols [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (30): 5240-5246.
- [48] DRONOVA M S, BILYACHENKO A N, YALYMOV A I, et al. Solvent-controlled synthesis of tetranuclear cage-like copper (ii) silsesquioxanes. Remarkable features of the cage structures and their high catalytic activity in oxidation with peroxides [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(2): 872-882.
- [49] YE X M, ZHANG W C, YANG R J, et al. Facile synthesis of lithium containing polyhedral oligomeric phenyl silsesquioxane and its superior performance in transparency, smoke suppression and flame retardancy of epoxy resin [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 189: 108004.
- [50] YE X M, LI J J, ZHANG W C, et al. Fabrication of eco-friendly and multifunctional sodium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy on epoxy resin [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191: 107961.
- [51] CARNIATO F, BOCCALERI E, MARCHESE L. A versatile route to bifunctionalized silsesquioxane (POSS): synthesis and characterisation of Ti-containing aminopropylisobutyl-POSS [J]. *Dalton Transactions*, 2008(1): 36-39.
- [52] HOYOS M, FINA A, CARNIATO F, et al. Novel hybrid systems based on poly (propylene-g-maleic anhydride) and Ti-POSS by direct reactive blending [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96 (10): 1793-1798.
- [53] WU H, ZENG B, CHEN J, et al. An intramolecular hybrid of metal polyhedral oligomeric silsesquioxanes with special titanium-embedded cage structure and flame retardant functionality [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1304-1316.