



Synthesis and Characterization of a Carborane-containing Precursor for B₄C Ceramics

Dexuan Yan, Jiahui Chen, Yu Zhang, Yanzi Gou*

Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha, China

Email address:

y.gou2012@hotmail.com (Yanzi Gou)

*Corresponding author

To cite this article:

Dexuan Yan, Jiahui Chen, Yu Zhang, Yanzi Gou. Synthesis and Characterization of a Carborane-containing Precursor for B₄C Ceramics. *Science Discovery*. Vol. 9, No. 3, 2021, pp. 128-132. doi: 10.11648/j.sd.20210903.18

Received: April 15, 2021; Accepted: May 14, 2021; Published: May 24, 2021

Abstract: B₄C ceramic is one of widely used ceramics with properties of low density, high hardness, high thermal-stability and high neutron absorption cross-section. However, the high melting point and high hardness of B₄C make it difficult to be prepared as materials with complex shape. Precursor derived method is an effective approach to prepare special-shaped ceramics. In the early research of B₄C ceramic precursors, highly toxic and unstable decaborane was generally used as the boron source material, and precursors were also unstable and difficult to synthesize. In this work, a new B₄C precursor is designed and synthesized, and m-carborane, which has stable chemical properties and high thermal stability, is used as the boron source. Firstly, m-carborane is converted into lithium salt after removing active hydrogen by n-butyllithium. Then, catalyzed by Cu(I), the lithium salt reacts with m-chloriodobenzene so that monomer, bis(3-chlorophenyl)-m-carborane, is prepared. The monomer is polymerized through Ullmann Coupling reaction at the present of Ni(0) catalyst and Zinc powder, and precursor poly[bis(3-chlorophenyl)-m-carborane] is finally synthesized. The precursor is stable at room temperature in air and soluble in Tetrahydrofuran, with Mw of 1013g/mol, and ceramic yield of 62.20% at 900°C in N₂. The precursor pyrolytic product is composed of B₄C and graphite after heat treated at 1600°C in inert atmosphere.

Keywords: Precursor, Carborane, B₄C

一种含间碳硼烷基团的碳化硼陶瓷先驱体的合成与表征

闫德轩, 陈家辉, 张禹, 苟燕子*

国防科技大学, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙, 中国

邮箱

y.gou2012@hotmail.com (苟燕子)

摘要: 碳化硼陶瓷具有密度低、硬度高、热稳定性好和中子吸收截面高的特性, 但是其高熔点、高硬度的特性也使得其难以制备成具有复杂形状的材料。而先驱体转化法是制备复杂形状的陶瓷材料的重要方法。早期的碳化硼陶瓷先驱体合成普遍以剧毒且不稳定的十硼烷为硼源物质, 合成难度高, 稳定性差。本文以化学性质稳定、热稳定性高的间碳硼烷为硼源物质, 设计合成出了一种含间碳硼烷基团的碳化硼先驱体。首先, 间碳硼烷在正丁基锂的作用下脱除活泼氢变为碳硼烷锂盐, 再在亚铜离子的催化下与间氯碘苯反应生成双(3-氯苯基)间碳硼烷单体。然后, 单体在Ni(0)催化体系和锌粉还原剂的还原催化下发生Ullmann偶联聚合, 得到先驱体---聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷](P3CB)。先驱体P3CB为一种纯白色粉末状物质, 在水氧条件下稳定, 可溶解于四氢呋喃, 其重均分子量为1013g/mol, 在氮气中900°C陶瓷产率为62.20%。先驱体在惰性气氛中1600°C无机化产物的物相组成为碳化硼和石墨。

关键词: 先驱体, 碳硼烷, 碳化硼

1. 引言

碳硼烷(carborane)是一类以碳原子和硼原子为骨架的类硼烷化合物。其中犹以具有闭合二十面体结构的二碳十硼烷(dicarbododecaborane, $C_2B_{10}H_{12}$)最具特色, 三维立体的超芳香性赋予了其优异的热稳定性、化学稳定性和丰富的化学可修饰性[1]。因其性质特殊, 研究的丰富性远超其他同类化合物, 因此如无特指, 本文均将二碳十硼烷简称为碳硼烷。根据两个碳原子在碳硼烷笼状结构中位置的不同, 碳硼烷具有三种同分异构体: 邻碳硼烷(*o*-carborane)、间碳硼烷(*m*-carborane)和对碳硼烷(*p*-carborane), 且他们在高温下会发生重排转变。碳硼烷于上个世纪60年代被发现后就得到了学界的广泛关注[2-4], 其相关的衍生物和聚合物被大量地合成出来。聚合物在引入碳硼烷基团后, 热稳定性、陶瓷产率等都有了显著的提高, 如聚硅氧烷、聚苯炔、聚酰亚胺等[5-11]。

先驱体转化法是一种极具优势的陶瓷材料制备方法, 利用先驱体聚合物易于分子设计、加工成型、陶瓷产率高的特点, 能够实现原子级水平的元素混合以及复杂形貌陶瓷材料的制备。碳化硼材料熔点高, 硬度、脆性大, 导致烧结温度高, 机械加工困难, 因此, 制备出精密且结构复杂的碳化硼材料更是难上加难。而先驱体转化法可以很好的解决这一难题。前期众多关于碳化硼先驱体的研究主要集中在以十硼烷为硼源的合成路线上。虽然十硼烷的活性高, 在高温下可以发生交联, 但是其化学性质不稳定, 对水氧敏感, 导致相应聚合物的合成困难, 陶瓷产率也不高[12-16]。碳硼烷虽然由十硼烷合成而来, 但其作为一种稳定的化合物, 却是“青出于蓝而胜于蓝”。尤其当碳硼烷作为结构单元与其他共轭基团连接形成共轭聚合物时, 在热稳定性和高陶瓷产率等方面展现出强大的优势。早在1998年Howard等人[17]就以Ni(0)催化的Ullmann偶联反应合成出了聚[双(4-氯苯基)对碳硼烷]。这种聚合物虽然有着极高的热稳定性和陶瓷产率, 但是其极高的分子链规整性使其高度结晶并难溶于常见的多数溶剂, 这也使得其难以满足陶瓷先驱体的应用需要。2017年Cheng等人[18, 19]以十硼烷为初始物并同样经Ni(0)催化合成出了聚[双(4-氯苯基)邻碳硼烷]。由于邻碳硼烷较对碳硼烷的对称性更低, 显著降低了该聚合物的结晶性, 提高了其溶解性; 同时, 由于该聚合物的主链也同样具有大共轭效应, 因而也能够达到较高的陶瓷产率。

本文设计并合成出了溶解性良好的聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷], 并对这种聚合物做了相应的表征和研究。

2. 实验

2.1. 实验原料

间碳硼烷购于郑州原理生物科技有限公司, 纯度 $\geq 97\%$ 。超干乙二醇二甲醚DME、超干四氢呋喃THF、1-

氯-3-碘苯、2,2'-联吡啶、双三苯基膦二氯化镍、三苯基膦、锌粉(600目, 99.99%)、四乙基碘化铵、氘代氯仿、氘代四氢呋喃均购于北京伊诺凯科技有限公司。正丁基锂(1.6M正己烷溶液)、氯化亚铜购于上海麦克林生化科技有限公司。吡啶购于西陇化工股份有限公司。

2.2. 测试方法

红外光谱(FT-IR)测试以KBr压片法在Perkin Elmer公司Frontier红外光谱仪上进行。聚合物的核磁共振谱采用Agilent公司的400/54/ASP NMR核磁共振仪测量, 以氘代氯仿为溶剂。聚合物的热稳定分析采用Perkin Elmer公司的Pyris 1 TGA热重分析仪, 以氦气为载气, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。无机化产物的XRD物相分析以采用Bruker AXS公司的D8 Advance X-射线衍射仪测量, 管电压40KV, 管电流40mA, 采用Cu α 靶($\lambda=0.154\text{ nm}$), 测量范围为 $2\theta=10\sim 90^\circ$ 。

2.3. 双(3-氯苯基)间碳硼烷单体(3CB)的合成

250ml四口烧瓶, 装有磁力搅拌磁子和橡胶翻口塞, 向反应瓶中加入2.884 g (0.02mol)间碳硼烷。反应瓶抽真空补氮气后, 通过注射器向反应瓶内注入40ml超干乙二醇二甲醚DME, 并搅拌使原料全部溶解。在冰水浴条件下, 通过注射器向反应瓶内逐滴加入21 ml (0.042mol)浓度为1.6 M的正丁基锂的正己烷溶液。在室温下反应15min后, 依次向反应瓶中加入5.2 g (0.052mol)氯化亚铜、12 ml吡啶、10.014 g (0.042mol) 1-氯-3-碘苯。在 95°C 下保持回流搅拌48小时。反应结束后, 向冷却的反应溶液加入约120 ml乙醚稀释并静置过夜。再将铜-吡啶沉淀过滤, 滤渣由乙醚冲洗。将含有产物的乙醚滤液收集浓缩后, 沉入稀盐酸中重结晶, 并再用去离子水冲洗三遍, 干燥后得到粗产物。粗产物再经硅胶层析柱进行分离提纯, 洗脱剂为正己烷, 计得产物5.4g, 产率约74%。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2612、2590 (B-H); 1594、1571、1479 (Ar-H); 1105、1076 (B-B); 726 (C-B); 681 (*m*- C_6H_4 o.o.p.)。

2.4. 聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷](P3CB)的合成

250ml三口烧瓶, 装有磁力搅拌磁子和橡胶翻口塞, 向反应瓶中加入0.262g (0.004mol)的双三苯基膦二氯化镍、0.210g (0.008mol)的三苯基膦、0.210g (0.008mol)的四乙基碘化铵、0.063g (0.004mol)的2,2'-联吡啶、0.915g (0.014mol)的锌粉。反应瓶抽真空补氮气后, 通过注射器向反应瓶内注入15ml超干四氢呋喃THF。在 60°C 反应约10分钟后, 将1.095g (0.003mol)双(4-氯苯基)间碳硼烷加入反应瓶中。保持 60°C 搅拌回流24小时。反应停止后, 向冷却的反应液中加入约100ml HCl/甲醇(2: 8)溶液, 充分搅拌以除去未反应完的锌粉。将混合液中的白色析出物离心分离后, 再用热甲醇离心清洗三遍以上。将得到的粗产物溶于四氢呋喃THF后, 再次沉入甲醇中再结晶。提纯后的产物再经 80°C 真空干

燥12小时, 计得纯白色产物0.8g, 产率约91%。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2604 (B-H); 1598, 1574, 1476 (Ar-H); 1086 (B-B); 728 (C-B); 697 ($\text{m-C}_6\text{H}_4\text{o.o.p.}$)。

3. 结果与讨论

3.1. 聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷] (P3CB) 的合成与表征

聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷] (P3CB) 的合成路线及其光学照片如图1所示。P3CB在室温下为纯白色粉末状物质, 对水氧不敏感, 可以长期保存在室温空气环境下。为了表征和分析双(3-氯苯基)间碳硼烷单体(3CB)和聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷] (P3CB) 的化学结构, 分别对其进行了红外光谱 (FT-IR)、核磁共振 ($\text{NMR-}^{13}\text{C}$) 和凝胶渗透色谱 (GPC) 的分析表征。其红外光谱如图2所示, 可以看到, 由于P3CB和其单体3CB的化学结构极为相似, 其红外吸收光谱也相近。位于 2600cm^{-1} 附近的极为宽大的震动吸收峰是间碳硼烷的特征吸收峰。该峰其实是一系列B-H键的震动吸收峰, 由于碳化硼烷基团的高度对称性, 这些B-H键化学

环境相近, 吸收峰位置也极其相近, 只有在较低浓度下的红外光谱中才可以分辨。可以看到, 相比于单体3CB, P3CB的间碳硼烷特征峰发生了明显的红移, 其最大吸收波数从 2612cm^{-1} 处红移至 2604cm^{-1} 处。由诱导效应可知, 强吸电子基团一般使振动吸收峰向高波数蓝移, 而共电子基团则反之。又由结构分析和芳香性“休克尔规则”可知, 碳硼烷基团是一种具有芳香性但缺电子的化学结构, 具有强烈的吸电性。所以, 3CB单体聚合后形成的联苯结构进一步向碳硼烷基团贡献了电子云密度, 并使其特征吸收峰红移。这一结构性的变化也在苯环的震动吸收峰上得到了印证。单体3CB苯环上间位取代的特征峰位于 681cm^{-1} 处, 而其聚合为P3CB后该特征峰蓝移至 697cm^{-1} 处。这也说明了碳硼烷基团的强吸电子性改变了苯环(联苯)结构上的电子云密度, 使得电子云密度平均化。值得注意的是, 在 $3000\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ 处还出现了甲基和亚甲基的振动吸收峰。这可能是在单体合成过程中, 过量的正丁基锂与碳硼烷锂盐在铜离子的存在下发生了交叉偶联, 将正丁基引入到了碳硼烷基团上。所以, 在单体合成过程中要严格控制正丁基锂的加入量。

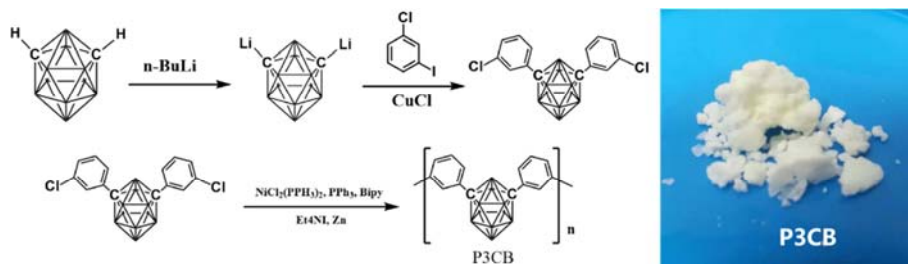


图1 P3CB及其单体3CB的合成路线。

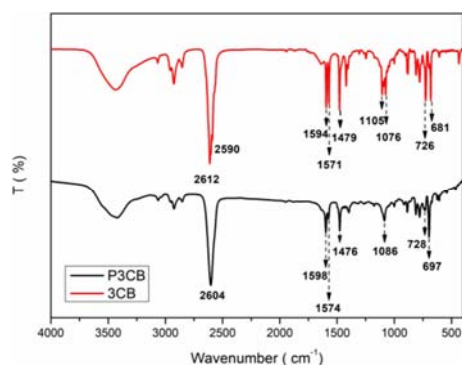


图2 P3CB及其单体3CB的红外光谱。

单体3CB及P3CB的核磁共振谱如图3所示。间碳硼烷上两个碳原子的化学位移位于78ppm附近, 与氘代氯仿的溶剂峰极为接近。在3CB聚合为P3CB后, 碳硼烷上的碳原子化学位移由77.18ppm向高场移动至78.00ppm处。在126-136.8ppm之间的6个峰是3CB苯基上的6个不同化学环境的碳原子的化学位移峰。而值得注意的是, 在3CB聚合为P3CB后, 原本与氯原子相连的苯基碳原子的化学位移移动到了140.74ppm。而这一峰的出现, 也与联苯分子和具有联苯结构聚合物的ph-ph键碳原子的特征峰相接近和吻合[19]。证明了3CB间发生了Ullmann偶联聚合, P3CB中形成了联苯的结构单元。

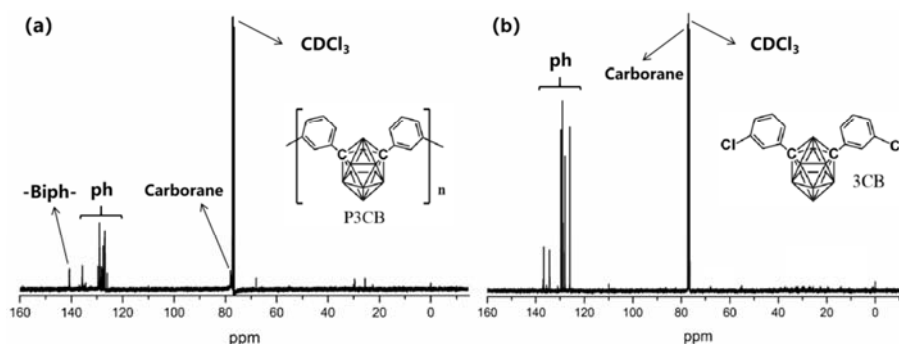


图3 P3CB (a) 及其单体3CB (b) 的核磁共振 ^{13}C NMR。

P3CB的凝胶色谱及分子量分布如图4所示。P3CB的数均分子量为599g/mol, 重均分子量为1013g/mol, 分子量分布指数为1.69。这说明P3CB的聚合度为2~3, 属于一种寡聚物。P3CB的分子量较低很可能是受制于空间位阻效应。由于单体3CB的偶联反应位点的氯原子位于苯环的邻

位, 其在相互作用时更易于受到体积更为巨大的碳化硼基团的阻碍而难于聚合。同时, 由于3CB中有少量的丁基取代的氯苯基碳硼烷副产物, 该副产物也起到了封端剂的作用。但是较低的分子量也使得P3CB具有较好的溶解性, 使得其可以溶解于四氢呋喃和乙醚等中等极性溶剂。

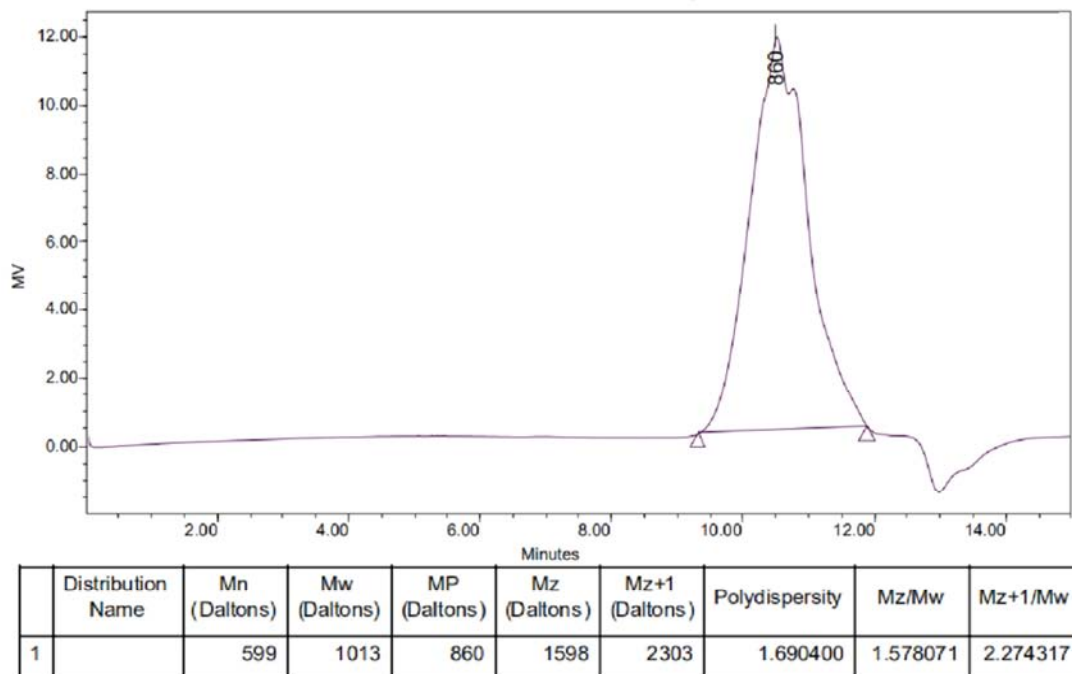


图4 P3CB的GPC色谱图和分子量分布。

3.2. 聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷] (P3CB) 的无机化转变研究

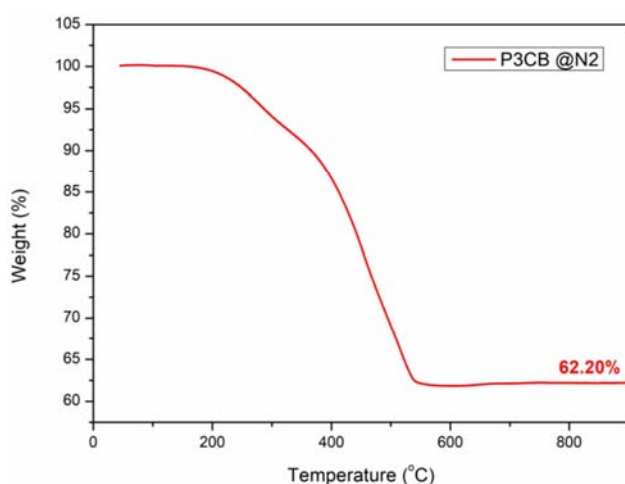


图5 P3CB在氮气气氛下的热重曲线。

P3CB的热重曲线如图5所示。可以看到, P3CB在氮气气氛下900°C的陶瓷产率到达了62.20%。在其无机化过程中主要存在两个失重过程。第一失重阶段为200-400°C, 第二失重阶段为400-550°C。而在550°C后, 物质已无明显的失重, 无机化转变完全。而P3CB在不同温度下保温一个小时后的无机化产物的XRD图如图6所示。可以看到P3CB在

1100°C保温一小时后的无机化产物虽然已经有碳化硼特征峰的出现, 但是特征峰强度较低, 结晶度也较低。在1200°C处理后, P3CB无机化产物的碳化硼结晶度提高, 但同时也有石墨特征峰的出现。石墨相的出现显然与P3CB本征的化学组成有关。P3CB的硼碳元素比为7: 5, 远低于碳化硼的4: 1的硼碳比, 所以会有残余碳在P3CB的无机化产物中, 并在高温下形成石墨相。这一现象也与类似结构的聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷]的无机化转变相似[19]。

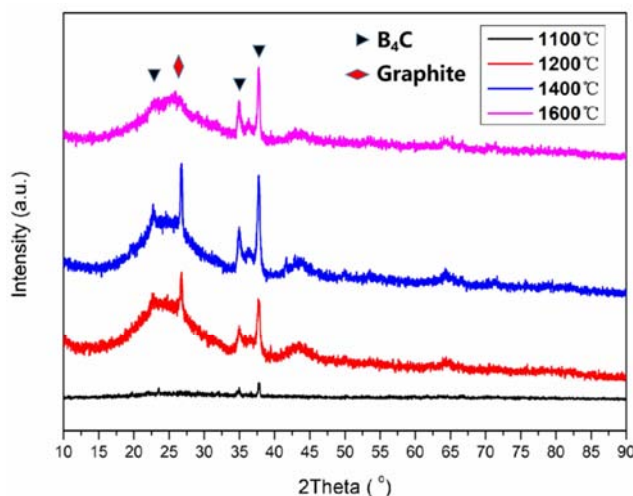


图6 P3CB在不同温度下无机化产物的XRD。

4. 结论

本文合成和表征了一种含碳硼烷基团的碳化硼先驱体---聚[双(3-氯苯基)间碳硼烷] (P3CB)，并研究了其化学结构和无机化过程。首先，由间碳硼烷在正丁基锂和亚铜盐的催化下与间氯碘苯反应制备得到了单体---双(3-氯苯基)间碳硼烷3CB。再在镍(0)催化下，3CB进行Ullmann偶联聚合得到了P3CB。P3CB为一种纯白色粉末状物质，在水氧条件下稳定，可溶解于四氢呋喃。由于空间位阻效应的影响，P3CB先驱体的分子量较低，数均分子量为599g/mol，重均分子量为1013g/mol，属于一种寡聚物。先驱体在惰性气氛下900℃的陶瓷产率为62.20%，1600℃无机化产物主要为碳化硼和石墨。P3CB可用做碳化硼陶瓷先驱体。同时也因其富硼的性质，也可以吸收热中子而应用于核防护领域。

致谢

本文为国家自然科学基金面上项目(编号：51772327)的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Scholz M, Hey-Hawkins E. Carboranes as pharmacophores: properties, synthesis, and application strategies [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7035-7062.
- [2] Fein M M, Grafstein D, Paustian J E, et al. Carboranes. II. The Preparation of 1- and 1,2-Substituted Carboranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1963, 2(6): 1115-1119.
- [3] Hoffmann R, Lipscomb W N. Intramolecular Isomerization and Transformations in Carboranes and Substituted Polyhedral Molecules [J]. *Inorganic Chemistry*, 1963, 2(1): 231-232.
- [4] Schroeder H, Vickers G D. The Structure of Neocarborane [J]. *Inorganic Chemistry*, 1963, 2(6): 1317-1319.
- [5] Liu F, Fang G, Yang H, et al. Carborane-Containing Aromatic Polyimide Films with Ultrahigh Thermo-Oxidative Stability [J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1930-1943.
- [6] Jiang Y, Li X, Huang F, et al. *o*-Carborane-Containing Poly(siloxane-arylacetylene)s With Thermal and Thermo-Oxidative Stabilities [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2015, 52(6): 476-484.
- [7] Qi S, Han G, Wang H, et al. Synthesis and characterization of carborane bisphenol resol phenolic resins with ultrahigh char yield [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(11): 1606-1617.
- [8] Xing T, Zhang K. Syntheses of novel soluble carborane polyimides with ultrahigh thermal stability [J]. *Polymer International*, 2015, 64(12): 1715-1721.
- [9] Patel M, Swain A C, Cunningham J L, et al. The stability of poly(*m*-carborane-siloxane) elastomers exposed to heat and gamma radiation [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(3): 548-554.
- [10] Davis A R, Peterson J J, Carter K R. Effect of *o*-Carborane on the Optoelectronic and Device-Level Properties of Poly(fluorene)s [J]. 2012, 1(4): 469-472.
- [11] Cansu-Ergun E G, Cihaner A. Electro-optical properties of poly[di(2-thiophenyl)carborane] and its opto-electronic application [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 143(1): 387-392.
- [12] Wang H, Wang J L, GOU Y Z. Progress of Advanced Boron Carbide Ceramic Materials Prepared by Precursor Derived Method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(8): 785-791.
- [13] Xiaojuan Zhang, Jing Li, Ke Cao, et al. Synthesis and characterization of B-C polymer hollow microspheres from a new organodecaborane preceramic polymer [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5:86214-86218.
- [14] Pender, Mark, J., et al. Transition-Metal-Promoted Reactions of Boron Hydrides. 17. Titanium-Catalyzed [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(49): 12222-12222.
- [15] Pender M J, Sneddon L G. ChemInform Abstract: An Efficient Template Synthesis of Aligned Boron Carbide Nanofibers Using a Single-Source Molecular Precursor [J]. *Cheminform*, 2000, 31(17): 280-283.
- [16] Sneddon L G, Pender M J, Forsthoefel K M, et al. Design, syntheses and applications of chemical precursors to advanced ceramic materials in nanostructured forms [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(2-3): 91-97.
- [17] Colquhoun H M, Herbertson P L, Wade K, et al. A Carborane-Based Analogue of Poly(*p*-phenylene) [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(5): 1694-1696.
- [18] Cheng S, Weng Z, Wang X, et al. Oxidative protection of carbon fibers with carborane-containing polymer [J]. *Corrosion Science*, 2017, 127:59-69.
- [19] Cheng S, Yuan K, Wang X, et al. Poly(phenylene-carborane) for boron-carbide/carbon ceramic precursor synthesized via nickel catalysis [J]. *Polymer*, 2017, 115: 224-231.