

エチレンアミン鎖を有する ポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性

亀岡 浩二* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Gas Permeability of Poly(diphenylacetylene)s Having Ethylene Amine Moieties

Koji KAMEOKA*, Toshikazu SAKAGUCHI*, and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 8, 2009)

The polymerizations of 1-(3-methylphenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1a**), 1-(4-methylphenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1b**), and 1-(3-bromophenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1c**) were carried out with TaCl_5 -*n*- Bu_4Sn to give relatively high-molecular-weight polymers (**2a**, **2b**, and **2c**, respectively) ($M_n > 1.6 \times 10^6$). The obtained polymers (**2a** and **2b**) were brominated by using BPO and NBS first, followed by substitution of ethylene diamine. Substitution reaction for **2a** did not proceed, while **2b** was partially substituted by ethylene diamine. The degree of substitution was estimated to be 0.30 by the comparison of IR spectra of the polymers before and after substitution. Substitution reaction for **2c** was performed by using ethylene diamine and tetraethylene pentamine with Pd catalyst, however both degrees of substitution seemed to be very low. The CO_2/N_2 separation factor of the ethylene diamine-substituted **2b** was 8.13, which is slightly larger than that of **2b** (6.32). This indicates that substitution of amino groups with low content hardly effects on CO_2 permselectivity. On the other hand, the CO_2 permeability coefficient (P_{CO_2}) of ethylene diamine-substituted **2b** was small (248 barrers) compared to the P_{CO_2} of **2b**. The reason for decrease of permeability was likely due to the increase of the polymer chain packing induced by the increase of polymer polarity.

Key Words : ethylene diamine, diphenylacetylene, gas permeability, gas permselectivity, membrane, carbon dioxide

1. 緒言

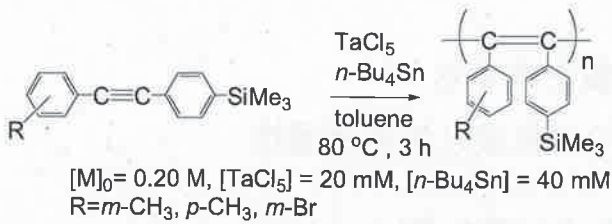
地球温暖化を引き起こす大気中の二酸化炭素濃度の増加を止めることは急務になってきている。二酸化炭素の放出を抑制する技術の一つとして二酸化炭素の回収と貯留がある。二酸化炭素を混合ガスから分離して回収するために現在はアミン吸収液を用いて行われており、そのコストが高いことから二酸化

炭素の回収・貯留は普及していない。吸収法に替わる分離技術として膜分離法が期待されており、膜分離法は大幅なコスト削減が実現できるだけでなく、コンパクトな装置、温和な条件での操作、有害物質の副生がないといった利点もある。しかしながら現存する分離膜材料では二酸化炭素の分離性能と透過速度が十分ではないため、二酸化炭素の膜分離は実用化されておらず新しい高性能二酸化炭素分離膜材料の開発が求められている。

近年、二酸化炭素分離を目的とした高分子膜の開発は活発に行われており、二酸化炭素の分離性能を向上させるためには極性置換基の存在が有用であることが報告されている。^[1] これは極性置換基と二酸

* 工学研究科材料開発工学専攻

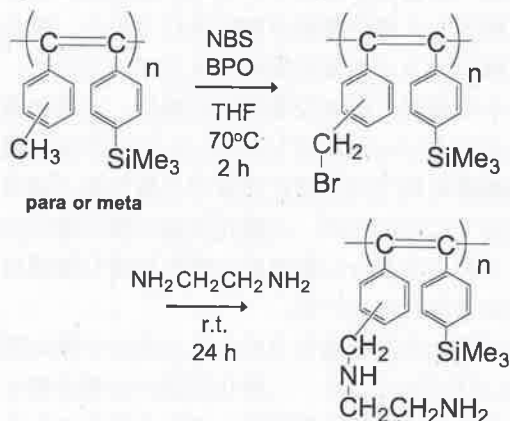
* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1 Metathesis polymerization

化炭素分子の高い親和性がポリマー膜への溶解選択性の向上につながり、その結果、二酸化炭素の透過選択性が高くなるためである。例えば、ポリエチレングリコール架橋膜やポリエチレングリコール担持ポリマー膜は比較的高い二酸化炭素の分離性能を示すことが報告されており、極性ポリマーまたは極性基含有ポリマーの二酸化炭素分離膜への可能性が実証されている。^{[2]-[5]} アミノ基もまた二酸化炭素と親和性が高く、実際にアミン系溶媒への二酸化炭素溶解性は非常に高い。^{[6], [7]} 二つのアミノ基が適当な距離に存在する場合、それらが二酸化炭素とカルバメートを形成し擬似架橋構造を作ることによって二酸化炭素の透過選択性が向上することも知られている。^{[8], [9]}

二酸化炭素の膜分離を実用化させるためには分離性能だけでなく透過速度も重要である。高分子膜材料の中で最も高い気体透過速度を示すポリマーはポリ(1-トリメチルシリルプロピン)であり、これはポリアセチレン構造の主鎖が剛直で、運動性が高くかさ高いトリメチルシリル基を有し、分子間隙の多い構造をとっているためである。^{[10], [11]} このようにトリメチルシリル基を有するポリ置換アセチレン類は高い気体透過能を有しており、芳香環を有するポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン](PTMSDPA)は優れたガス透過能に加えポリマー膜の安定性も高く、酸素富化膜、窒素富化膜とし

Scheme 2 Polymer reactions of poly(*m*-CH₃) and poly(*p*-CH₃)

て実用化可能なポリマーである。^{[12]-[14]}

したがって優れた気体透過性を有する PTMSDPA に極性基であるアミノ基を導入すれば二酸化炭素の透過速度および分離性能ともに優れた新規材料になることが期待できる。PTMSDPA のような二置換アセチレンポリマーは対応する二置換アセチレンモノマーのメタセシス重合により得られることが知られており、今までに多数の二置換アセチレンポリマーが合成されてきている。^{[15], [16]} しかしながら二置換アセチレンの重合触媒は極性官能基に弱い前周期遷移金属塩化物に限られていることから極性置換基を有するモノマーの重合から直接ポリマーを得ることができない。そこで本研究ではアミノ基を有する PTMSDPA を合成するため、まずメチル基または臭素を有する PTMSDPA を合成し(schem1), 高分子反応によりアミノ基の導入を検討した(schem2, 3).

2. 実験

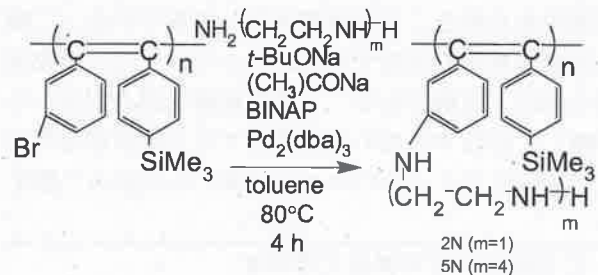
2.1 試薬

1-(3-メチルフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*m*-CH₃], 1-(4-メチルフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*p*-CH₃], 1-(3-ブロモフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*m*-Br]の3種類のモノマーは以前に報告した方法で合成した。^[5]

トルエンは水素化カルシウム上で2回蒸留した後、重合溶媒として使用した。テトラ *n*-ブチルスズは、水素化カルシウム上で2回蒸留し、褐色アンブル管に小分けして保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合

重合は窒素雰囲気下で2つのシュレンク管に三方コックを取り付け、一方にモノマー、もう一方に触媒である五塩化タンタル、テトラ *n*-ブチルスズを入れ、トルエンを加えることでモノマーの初濃度が

Scheme 3 Polymer reactions of poly(*m*-Br)

0.20M に、五塩化タンタル初濃度が 20mM になるように調製した。それぞれを 80°C のオイルバスで加熱し、モノマー溶液を触媒溶液に入れることで重合を開始した。反応は 3 時間行い、反応後溶液を多量のメタノールに再沈殿することで停止させた。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥した。

2.3 高分子反応

2.3.1 臭素化

臭素化反応は文献を参考に以下のように行った。^[17] 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに窒素雰囲気下で poly(*m*-CH₃)(0.1g) を入れ四塩化炭素 (100ml) に溶解させた。そこに *N*-ブロモスクシンイミド (NBS)(0.07g) と過酸化ベンゾイル (BPO)(0.005g) を加え 80°C で 2 時間攪拌した。反応後、多量のメタノールに再沈殿することで反応を止めた。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥し、臭素化したポリマー poly(*m*-CH₂Br) を得た。poly(*p*-CH₂Br) の合成も同様に行った。

2.3.2 アミノ化

上記で合成した poly(*m*-CH₂Br) および poly(*p*-CH₂Br) のアミノ化反応はポリマー膜を用いて行った。トルエン 10ml に対してエチレンジアミン 0.003ml 加えた溶液に室温で 24 時間ポリマー膜を浸し、その後ポリマー膜をメタノールで洗浄して乾燥させた。

Poly(*m*-Br) のアミノ化は文献に従い以下のように行った。^[18] 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに窒素雰囲気下で poly(*m*-Br)(0.1g) を入れトルエン 100ml に溶解させた。そこにナトリウム *tert*-ブトキシド (0.04g)、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル [BINAP] (1.5mg)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム [Pd₂(dba)₃] (0.8mg) を入れ攪拌し、溶解後エチレンジアミン (2.3ml) またはテトラエチレンペンタミン (5.8ml) を入れ 80°C で 4 時間攪拌した。反応後、多量のメタノールに再沈殿することにより反応の停止、ポリマーの精製を行った。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥することで poly(*m*-2N) および poly(*m*-5N) を得た。

2.4 自立膜の調製

約 0.1 wt/vol% のポリマーのトルエン溶液を調製し、ガラスフィルターでろ過してガラスシャーレに移した。室温で数日間放置し溶媒を蒸発させ、シャ

ーレから剥がしてメタノールに 1 日浸し、再度ポリマー膜を乾燥させた。

2.5 測定

生成ポリマーの分子量分布は、本体に島津 LC-10AD、3 本のポリスチレンゲルカラム (Shodex A-80M、2 本、KF-802.5、1 本)、屈折率検出器に島津 RID-6A を取り付けした装置を用い、溶媒にテトラヒドロフランを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、溶液濃度を 0.050 wt/vol% として測定を行った。数平均分子量 (M_n) や多分散度 (M_w/M_n) は、標準ポリスチレンの検量線によって、これらのクロマトグラムにより求めた。

赤外吸収スペクトル (IR) は、日立赤外分光光度計 260-30 型を用いて測定した。

接触角は、クルス社製の G10 接触角計を用いて測定した。液体には蒸留水を用いた。

気体透過率測定は、本体に気体透過測定装置 (理化精機工業株式会社、K-315-N) を用いて乾燥した窒素、酸素、二酸化炭素の透過速度を常温 (25 °C) で測定した。

3. 結果と考察

3.1 Poly(*m*-CH₂Br) のアミノ化

モノマー (*m*-CH₃) の重合結果及び得られたポリマーの高分子反応後の分子量を Table 1 に示す。反応前のポリマーである poly(*m*-CH₃) の数平均分子量 (M_n) は 1.79×10^6 と高分子量であり、多分散度 (M_w/M_n) は 2.31 と比較的狭いものであった。臭素化を行うことで M_n は 2.65×10^6 と反応前のポリマーと比べ少し増加した。また M_w/M_n は 1.72 とほとんど変化はなかった。このことから臭素化反応においてポリマー鎖の分解や架橋は起きていないことがわかる。また、アミノ化を行ったポリマーはほとんどの溶媒に不溶であったため GPC を用いて分子量を測定することができなかった。

それぞれのポリマーの IR スペクトルを測定し、その結果を Figure 1 に示した。反応前のポリマーと臭素化後のポリマーを比較すると臭素化後のポリマーには 800cm^{-1} 付近に C-Br 結合に由来する新たな吸収

Table 1. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	M_w/M_n
poly(<i>m</i> -CH ₃)	1.79	2.31
poly(<i>m</i> -CH ₂ Br)	2.65	1.72
poly(<i>m</i> -CH ₂ -2N)	insoluble	

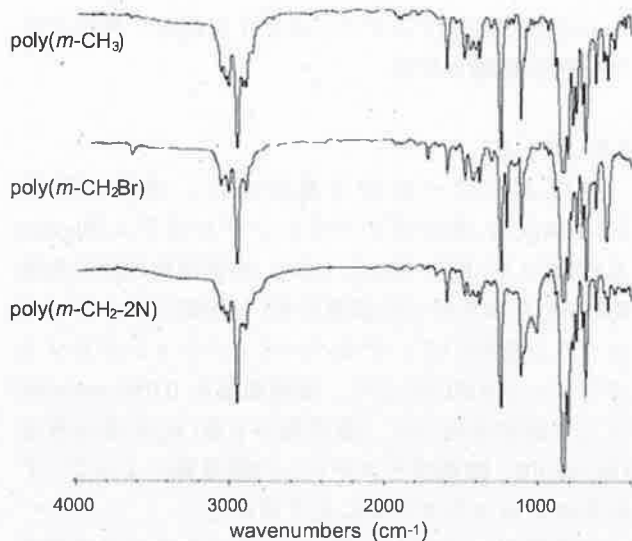


Fig. 1 IR spectra of poly(*m*-CH₃), poly(*m*-CH₂Br), and poly(*m*-CH₂-2N).

が確認でき、ブロモ化反応が進行していることがわかった。アミノ化反応後のポリマーのIRスペクトルは大きな変化が見られなかった。アミノ基の置換が起こった場合は3400 cm⁻¹および1450 cm⁻¹に吸収が見られると予想できるが、それらの吸収が見られないことから、アミノ基はほとんど置換していないことが考えられる。このことから膜状態でのpoly(*m*-CH₂Br)のアミノ化反応はが難しいと考えられる。

3.2 Poly(*p*-CH₂Br)のアミノ化

各段階での分子量の変化をTable 2に示す。反応前のポリマーであるpoly(*p*-CH₃)の数平均分子量(M_n)は1.63×10⁶と高分子量であり、多分散度(M_w/M_n)は2.18であった。臭素化後の M_n と M_w/M_n はそれぞれ1.56×10⁶と2.56であった。アミノ化ポリマーはほとんどの溶媒に不溶であるためにGPCを用いて分子量を測定することができなかった。

次にパラ置換体のIRスペクトルをFigure 2に示す。反応前のポリマーには見られない800cm⁻¹付近の吸収が臭素化後のポリマーで見られることから臭素化反応の進行が確認できた。アミノ化ポリマーには3400 cm⁻¹付近にN-H結合に由来する吸収、及び1450

Table 2. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	M_w/M_n
poly(<i>p</i> -CH ₃)	1.63	2.18
poly(<i>p</i> -CH ₂ Br)	1.56	2.56
poly(<i>p</i> -CH ₂ -2N)	insoluble	

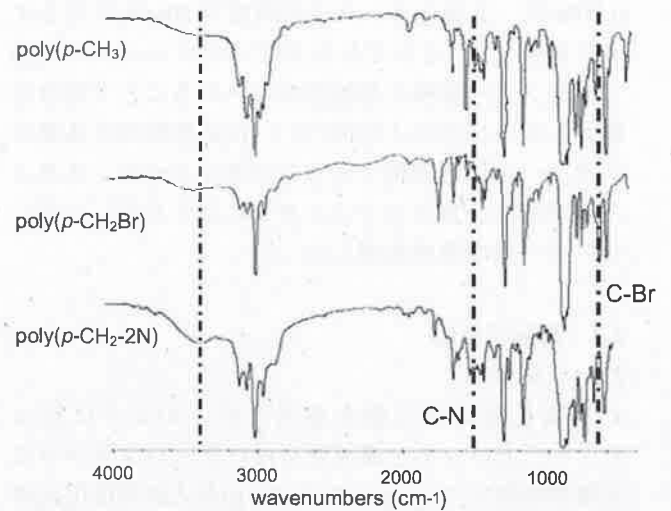


Fig. 2 IR spectra of poly(*p*-CH₃), poly(*p*-CH₂Br), and poly(*p*-CH₂-2N).

cm⁻¹付近に見られるC-N結合に由来する吸収が見られた。また800 cm⁻¹付近のC-Br結合に由来する吸収が減少していることから反応の進行が確認できた。1200 cm⁻¹(SiC-H)の吸収を基準に1450 cm⁻¹の吸収強度から1ユニット当りの置換度を求めると約0.3であることがわかった。

3.3 Poly(*m*-Br)のアミノ化

各反応後の分子量をTable 3に示す。Poly(*m*-Br)の M_n は1.98×10⁶と非常に高く、 M_w/M_n は1.90と比較的狭いものだった。エチレンジアミン(N2)を用いてアミノ化した場合、 M_n は1.74×10⁶であり M_w/M_n は2.08とほとんど変化しなかった。テトラエチレンペンタミン(N5)を用いてアミノ化した場合、 M_n は2.45×10⁶と反応前のポリマーと比べわずかに増加し、 M_w/M_n は1.87とほとんど変化しなかった。この結果からパラジウム触媒を使ったアミノ化反応においても、ポリマーの分解及び架橋は起こっていないことがわかった。

反応前のポリマー膜とエチレンジアミンを置換したポリマー膜の表面張力を測定し、その結果をTable 4に示す。反応前のポリマーの接触角が平均84.1°であったのに対してエチレンジアミンを置換したポリ

Table 3. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	M_w/M_n
poly(<i>m</i> -Br)	1.98	1.90
poly(<i>m</i> -2N)	1.74	2.08
poly(<i>m</i> -5N)	2.45	1.87

Table 4. Contact angles of water droplet located on filmsurface of poly(*m*-Br) and poly(*m*-2N)

	θ [deg]	θ [deg]
	poly(<i>m</i> -Br)	poly(<i>m</i> -2N)
run1	88.0	75.5
run2	86.3	81.1
run3	82.2	82.3
run4	88.1	77.5
run5	80.4	80.2
average	84.1	79.3

マーは平均 79.3°であり、エチレンジアミンの置換により接触角がわずかに減少した。これはアミノ基が置換したことによりポリマー膜の極性が高まり水との親和性が増したためであると考えられる。しかしながら、その差は小さくアミノ基の置換度は極めて低いと考えられる。

3.4 ポリマーの溶解性

重合により得られたポリマー及び高分子反応後のポリマーの溶解性を Table 5 に示す。

Poly(*m*-CH₃)はトルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、THF に可溶であり、極性の高いアセトン、DMSO には不溶であった。臭素化反応後、溶解性に大きな違いは見られなかったがアミノ化を行うとあらゆる溶媒に不溶になった。IR スペクトルからアミノ基がほとんど確認できなかったが、ポリマーが不溶になったことからアミノ化の際、ポリマー鎖がアミノ基を介して架橋したのではないかと考えられる。

パラ置換体の溶解性はメタ置換体の場合と非常に似ており poly(*p*-CH₃)と poly(*p*-CH₂Br)はトルエン、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶であったが

poly(*p*-CH₂-2N)はあらゆる溶媒に不溶であった。このポリマーにおいても一部架橋していることが考えられる。

Poly(*m*-Br)とその反応体はいずれもトルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、THF に可溶であった。極性基であるエチレンジアミンまたはテトラエチレンペンタミンが置換された場合、ポリマーの溶解性にある程度の違いが見られると考えられるが、poly(*m*-Br)の反応後の溶解性がほとんど変化しなかったことからアミノ基の置換度は極めて小さいと考えられる。

3.5 ポリマー膜の気体透過性

それぞれのポリマー膜の気体透過性を測定し、その結果を Table 6 に示した。

Poly(*m*-CH₃)の二酸化炭素透過係数(PCO_2)は 5750 barrer であり、窒素との選択性(PCO_2/PN_2)は 7.41 であった。臭素化を行うことで PCO_2 は 4630 barrer になり、 PCO_2/PN_2 は 7.06 となった。臭素化反応前後のポリマー膜の二酸化炭素透過性と選択性に大きな違いは見られなかった。アミノ化を行ったポリマーの PCO_2 は 4250 barrer になり、 PCO_2/PN_2 は 6.27 となりこちらも反応前のポリマー、臭素化後のポリマーと比べて大きな違いは見られなかった。アミノ基の導入により二酸化炭素選択性が向上することが予想されたが、得られたポリマーのアミノ基の置換度が低いために選択性は増加しなかったと思われる。

Poly(*p*-CH₃)の PCO_2 は 6450 barrer であり、 PCO_2/PN_2 は 6.32 であった。臭素化を行うことで PCO_2 および PCO_2/PN_2 はそれぞれ 3110 barrer, 9.01 となり反応前のポリマーと比べ透過性が下がり選択性が向上した。アミノ化を行ったポリマーの PCO_2 は 248 barrer になり、反応前および臭素化後のポリマーと比べて大き

Table 5. Solubility of the polymers

	hexane	toluene	CHCl ₃	Et ₂ O	THF	acetone	DMSO
poly(<i>m</i> -CH ₃)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>m</i> -CH ₂ Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>m</i> -CH ₂ -2N)	×	×	×	×	×	×	×
poly(<i>p</i> -CH ₃)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>p</i> -CH ₂ Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>p</i> -CH ₂ -2N)	×	×	×	×	×	×	×
poly(<i>m</i> -Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>m</i> -2N)	△	○	○	○	○	×	×
poly(<i>m</i> -5N)	△	○	○	○	○	×	×

Polymer concentration 0.10 wt%.

○: soluble, △: partly soluble, ×: insoluble.

Table 6. Gas permeability coefficients (P)^a of the polymer membranes

	PCO_2	PN_2	PO_2	PCO_2/PN_2	PO_2/PN_2
poly(<i>m</i> -CH ₃)	5750	776	1160	7.41	1.50
poly(<i>m</i> -CH ₂ Br)	4630	656	1240	7.06	1.89
poly(<i>m</i> -CH ₂ -2N)	4250	678	1290	6.27	1.90
poly(<i>p</i> -CH ₃)	6450	1020	1760	6.32	1.72
poly(<i>p</i> -CH ₂ Br)	3110	345	690	9.01	2.00
poly(<i>p</i> -CH ₂ -2N)	248	30.5	62.1	8.13	2.03
poly(<i>m</i> -Br)	6270	1200	1920	5.22	1.60
poly(<i>m</i> -2N)	8540	1360	2260	6.28	1.66
poly(<i>m</i> -5N)	9940	1920	2880	5.18	1.50

^a In the units of 1×10^{-10} cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹ (=1 barrer).

な減少が見られた。透過性の減少は極性基であるアミノ基を有するためポリマー鎖同士のパッキングが強くなり、ポリマー膜が密になるためであると考えられる。しかしながら、 PCO_2/PN_2 は8.13であり臭素化を行ったポリマーと比べて減少した。このことから低い置換度のアミノ化ではアミノ基と二酸化炭素との親和性の効果が出ず、ポリマー鎖のパッキングだけが引き起こされることがわかる。

Poly(*m*-Br)の PCO_2 は6270 barrerであり、 PCO_2/PN_2 は5.23であった。エチレンジアミンを用いてアミノ化(2N)したポリマーの PCO_2 は8540 barrerになり、 PCO_2/PN_2 は6.28となって反応前のポリマーと比べ透過性が上がり選択性も向上した。テトラエチレンペンタミンを用いてアミノ化(5N)を行ったポリマーの PCO_2 および PCO_2/PN_2 はそれぞれ9940 barrer, 5.18となった。反応前のポリマーと比べて透過性は増加し、選択性はほとんど変化しなかった。しかしながら、これらのポリマー膜の二酸化炭素透過性と選択性に大差はなく、ここからもアミノ基の置換度が極めて低いということが示唆される。

4. 結論

メタセシス重合により得られたポリマーは、いずれも高い分子量を有しておりキャスト法を用いて容易にポリマー膜を成形可能であった。重合により得られたポリマーを高分子反応でエチレンジアミンもしくはテトラエチレンペンタミンと反応させてアミノ化を行った。IRスペクトルを測定することでアミノ化反応の進行を確認することができた。しかしながらアミノ基の置換度はいずれも低いものであった。アミノ化ポリマーはいずれも二酸化炭素選択性に大

きな増加は見られなかった。置換度が0.3程度と低い場合には、二酸化炭素との親和性を上げ、選択性を向上させる効果はほとんど現れず、ポリマー鎖間のパッキングが増大し透過性が減少することがわかった。

参考文献

- [1] H. Lin, and B. D. Freeman: *J. Mol. Struct.*, **739**, 57 (2005).
- [2] H. Lin, Y. Kai, B. D. Freeman, Kalakkunnath, and D. S. Kalika, *Macromolecules*, **38**, 8381 (2005).
- [3] H. Lin, and B. D. Freeman: *Macromolecules*, **38**, 8394 (2005).
- [4] H. Lin, and B. D. Freeman: *J. Membr. Sci.*, **239**, 105 (2004).
- [5] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto, *Polym. Bull.*, **60**, 441 (2008).
- [6] A. Perez-Salado Kamps, D. Tuma, J. Xia, and G. Maurer: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 746 (2003).
- [7] P. Scovazzo, J. Kieft, D. Finan, C. Koval, R. Noble, and D. Dubois, *J. Membr. Sci.*, **238**, 57 (2004).
- [8] A. Kovvali, H. Chen, and K. Sirkar: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7594 (2000).
- [9] A. Kovvali, and K. Sirkar: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2502 (2001).
- [10] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
- [11] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [12] K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8548 (1991).
- [13] K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura: *Macromolecules*, **25**, 5816 (1992).

- [14] T. Sakaguchi, Y. Kenichi, M. Shiotsuki, F. Sanda, M. Yoshikawa, and T. Masuda: *Macromolecules*, **38**, 2704 (2005).
- [15] T. Masuda, and F. Sanda: In *Handbook of Metathesis*; R. H. Grubbs, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Vol.3 Chapter 3. 11, 2003.
- [16] R. Nomura, and T. Masuda: In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; J. I. Kroschwitz, Ed.; Wiley: New York, 2003; Vol.IA, p1.
- [17] M. S. Kharasch, and H. C. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142 (1939).
- [18] J. P. Wolfe, S. Wagaw, and S. L. Buchwald: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7215 (1996).

