

# Optymalizacja procesu otrzymywania HBIW

Joanna Jefimczyk<sup>1)</sup>, Paweł Maksimowski<sup>2)</sup>, Wincenty Skupiński<sup>2)</sup>

1) Zakłady Metalowe „MESKO” S.A., PL

2) Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, PL

**Streszczenie:** Heksabenzylloheksaazaizowurcytan – HBIW jest produktem wyjściowym w syntezie wielkolaboratoryjnej i przemysłowej heksanitroheksaazaizowurcytanu - CL-20, materiału wybuchowego o wysokich parametrach detonacyjnych. CL-20 stosowany jest jako dodatek do stałych heterogenicznych paliw raketowych i jako materiał kruszący, na przykład w głowicach kumulacyjnych. Zastosowanie go na szeroką skalę ograniczone jest wysoką. Synteza CL-20 jest procesem wieloetapowym, i ważne jest by na każdym z etapów uzyskiwać maksymalne wydajności i czystości produktów przejściowych przy jak najniższych kosztach.

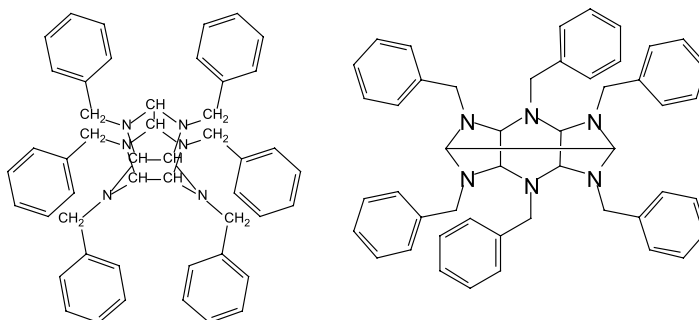
Przeprowadzono prace optymalizacyjne syntezy HBIW dla układów rozpuszczalnik - katalizator kwasowy: acetonitryl – kwas chlorowy(VII), metanol – kwas chlorowy(VII), metanol – kwas siarkowy(VI). Stwierdzono, że czynnikami wpływającymi w znaczący sposób na wydajność otrzymywanego HBIW są rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika i katalizatora, stosunek kwasowego katalizatora do benzyloaminy, czas trwania reakcji, temperatura w której prowadzona jest kondensacja oraz stosunek molowy reagentów w mieszaninie. W mniejszym stopniu na przebieg reakcji wpływa pH roztworu glioksalu wkraplanego do mieszaniny reakcyjnej, ilość dodawanej wody i czas wkrapiania glioksalu do mieszaniny reakcyjnej.

Przeprowadzone badania optymalizacyjne wykazały, że układem reakcyjnym dającym najwyższe wydajności HBIW jest układ acetonitryl – kwas chlorowy(VII). Uzyskiwane wydajności HBIW przekraczają 85%. Rozważając zagadnienia technologiczne, ekonomiczne, środowiskowe i BHP stosowanych układów, stwierdzić należy że układem optymalnym do zastosowania w przemyśle jest układ metanol – kwas siarkowy(VI), mimo iż maksymalne wydajności HBIW w tym wypadku wynoszą około 65%.

**Słowa kluczowe:** HBIW, glioksal, benzyloamina, CL-20

## 1. Wstęp

W laboratoriach komputerowych wytypowano struktury, które powinny spełnić założone wysokie parametry detonacyjne. Dla uzyskania jak najlepszych wyników w skład nowej cząsteczki związku wybuchowego powinny wchodzić elementy  $\text{CH}_2\text{NNO}_2$ , z jakich zbudowany jest RDX lub HMX. Zapewnia to związkowi odpowiedni bilans tlenowy. Po obliczeniach stwierdzono, iż polinitroaminy klatkowe charakteryzujące się gęstością w granicach  $(2,0 \div 2,2) \text{ g cm}^{-3}$ , muszą mieć wzór ogólny  $\text{C}_x\text{H}_y(\text{NNO}_2)_n$ , w którym wartości x, y i n są sobie równe lub prawie równe [1].

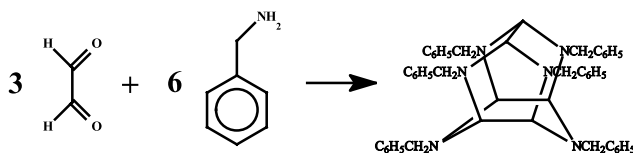


Rys. 1. Budowa HBIW.

Prym w badaniach amin klatkowych wiódł zespół Arnolda Nielsena. Zajmowali się oni syntezą zasadniczo związków o określonych trzech strukturach szkieletu [2]. Zostały one wybrane spośród amin, gdyż związki te po znitrowaniu mogą doprowadzić do stabilnych wysokoenergetycznych materiałów. W roku 1990 Arnold T. Nielsen [3] opublikował artykuł dotyczący kondensacji glioksalu z benzyloaminą, w wyniku której otrzymujemy 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracyklo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.-0<sup>3,11</sup>]dodekan (heksabenzylheksaazaizowurtzitan, HBIW) (rys. 1).

Dotychczas 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracyklo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]dodekan (HBIW), powstający w wyniku kondensacji glioksalu z benzyloaminą, jest pierwszym etapem w syntezie CL-20. Uzyskiwanie klatki izowurtzitanowej innymi metodami [4,5] wiąże się w większości przypadków, z zastosowaniem skomplikowanych układów reakcyjnych. Uzyskiwane wydajności tych reakcji są niższe od wydajności uzyskiwanych w syntezie HBIW. Mimo iż otrzymane na drodze kondensacji glioksalu inne pochodne izowurtzitanu można przeprowadzić w jednym etapie w CL-20, ich wydajności są na tyle niskie, że takie drogi syntezy CL-20 nie mogą na razie konkurować w skali wielkolaboratoryjnej czy przemysłowej z syntezą z wykorzystaniem HBIW. Stąd podjęto badania optymalizacyjne otrzymywania tego związku.

Odkrywca struktury HBIW Arnold T. Nielsen w swym pierwszym artykule [3] przedstawił dwa rozpuszczalniki: acetonitryl i metanol, w których można prowadzić proces kondensacji glioksalu z benzyloaminą z zastosowaniem kwasu mrówkowego. Schemat na rys. 2.



Rys. 2. Schemat reakcji kondensacji benzyloaminy z glioksałem.

Reakcja prowadzona w acetonitrylu jest relatywnie szybka, po 18 h uzyskujemy wydajność w granicach (75 ÷ 80)%. Przy zastosowaniu metanolu znacznie wydłuża się jej czas trwania, do 11 dni, wydajności uzyskiwane w tym procesie są niższe - ok. 65%. Jednak nie tylko rodzaj rozpuszczalnika ma tak znaczący wpływ na wydajność HBIW. Również rodzaj katalizatora kwasowego znacząco wpływa na przebieg syntezy. Dane literaturowe wskazują [6,7], iż można zastosować następujące kwasy jako katalizatory w tej reakcji uzyskując zadowalające wydajności: kwas mrówkowy, chlorowy(VII), siarkowy, azotowy i solny. Również w opisanej instalacji pilotowej Thiokol Corporation Areojet i NAWC zastosowano acetonitryl jako rozpuszczalnik uzyskując wydajności w granicach (55 ÷ 65)% [6].

Poza rodzajem rozpuszczalnika i katalizatora na wydajność otrzymywania HBIW zgodnie ze schematem na rys. 2 wpływ mają takie parametry jak: czas i temperatura reakcji, sposób dozowania glioksalu, czas i temperatura wkręplania glioksalu. Opublikowane w literaturze dane na ten temat są jednak fragmentaryczne i nie dają pełnego opisu wpływu poszczególnych parametrów na reakcję syntezy HBIW. Także nie do końca poznany jest mechanizm tworzenia HBIW w zależności od stosowanych warunków. Dlatego przeprowadzone były odpowiednie badania reakcji syntezy HBIW, oraz wpływu parametrów na wydajność i czystość otrzymywanego produktu. Opracowane warunki procesu powinny spełniać wymogi współczesnej technologii – wymogi ekologii i bezpieczeństwa produkcji, oraz zapewnić oczekiwaną wydajność i czystość produktu, po jak najkrótszym czasie reakcji. Badania przemian reagentów, prowadzące do poznania mechanizmu powstawania produktu, pozwolą zapewnić optymalne warunki syntezy na każdym z jej etapów.

## 2. Optymalizacja reakcji syntezy HBIW

Niektóre z parametrów wpływających na wydajność reakcji syntezy HBIW analizowano tylko dla układów reakcyjnych: acetonitryl - kwas chlorowy(VII), metanol - kwas chlorowy(VII). Parametrami tymi były stosunek glioksalu do benzyloaminy oraz pH wprowadzanego do reakcji glioksalu. Kolejne bardzo istotne parametry wpływające na przebieg kondensacji glioksalu z benzyloaminą to:

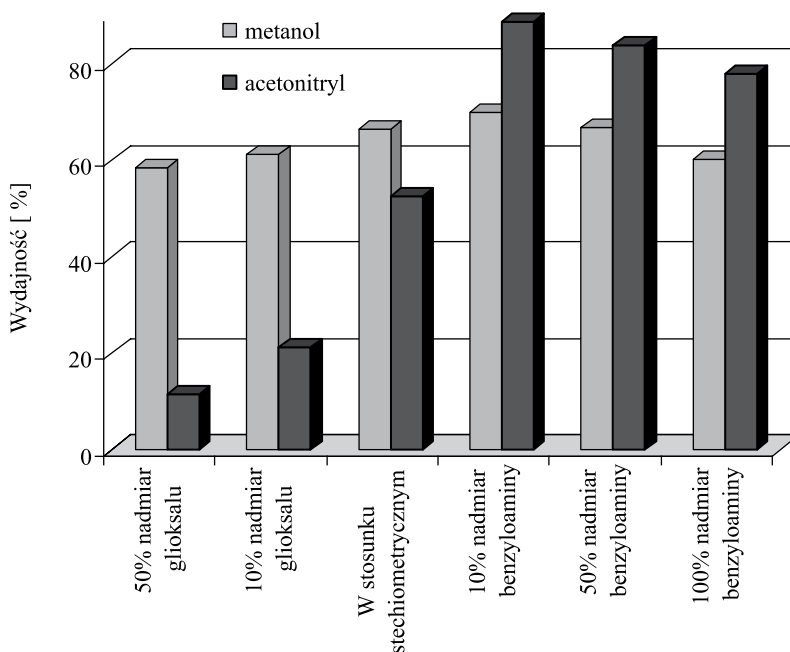
- wpływ czasu trwania reakcji na wydajność HBIW;
- stosunek kwasowego katalizatora do benzyloaminy;
- wpływ temperatury na przebieg procesu;
- ilość dodawanej wody do mieszaniny reakcyjnej;
- czas wkraplania gliksalu do mieszaniny reakcyjnej.

Dla układu reakcyjnego metanol – kwas siarkowy(VI) analizowano również wpływ stężenia reagentów w mieszaninie reakcyjnej, oraz wpływ czystości zastosowanego metanolu.

## 2.1. Stosunek gliksalu do benzyloaminy

Ważnym parametrem reakcji wpływającym na przebieg syntezy HBIW jest stosunek molowy benzyloamina/gliksal. Na rys. 3 przedstawiono wyniki reakcji prowadzonych dla różnego stosunku reagentów. Wydajności HBIW obliczone są na substrat będący w niedomiarze w danym układzie reakcyjnym.

Słuszne jest używanie nadmiaru benzyloaminy w tej reakcji szczególnie, że tworzy ona nieaktywne w kondensacji sole z kwasowym katalizatorem powodując tym zmniejszenie ilości benzyloaminy w mieszaninie reakcyjnej. Wywołuje to niekorzystną polimeryzację gliksalu czy jego produktów reakcji, zmniejszającą wydajność HBIW. Widoczne jest to wyraźnie, gdy reakcję prowadzimy w acetonitrylu. Obserwujemy gwałtowny spadek wydajności HBIW przy zwiększeniu ilości gliksalu. Sugeruje to, że szybsze reakcje w acetonitrylu powodują bieg reakcji ubocznych z udziałem gliksalu, wolniejsze reakcje w metanolu preferują ukierunkowanie przemian gliksalu prowadzących do HBIW.

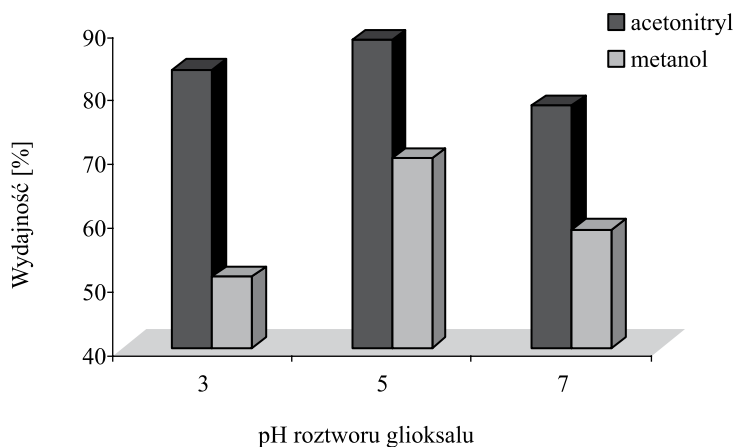


**Rys. 3.** Wpływ stosunku molowego gliksalu do benzyloaminy na wydajność HBIW dla reakcji prowadzonej z kwasem chlorowym(VII).

Przy zastosowaniu dużego nadmiaru benzyloaminy uzyskujemy czysty produkt, HBIW o  $T_f = (152 \div 155,5) ^\circ\text{C}$ , jednak już ze zmniejszoną wydajnością liczoną na ten substrat. Ponadto jak wykazały przeprowadzone badania, wydzielanie produktu z mieszaniny poreakcyjnej powoduje utratę nadmiarowej benzyloaminy. Jest to niekorzystny efekt. Dziesięcioprocentowy molowy nadmiar benzyloaminy jest więc przyjmowany jako optymalny dla reakcji, w której stosujemy ilość katalizatora równą 1:10 do benzyloaminy.

## 2.2. Wpływ pH wprowadzanego do reakcji gliksalu

Kolejnym parametrem poddanym analizie był wpływ pH wodnego roztworu gliksalu dodawanego do mieszaniny reakcyjnej. Handlowy produkt 40% wodny roztwór gliksalu ma pH ok. 3. Neutralizację tego kwasu przeprowadzano wodnym roztworem wodorowęglanu sodu.

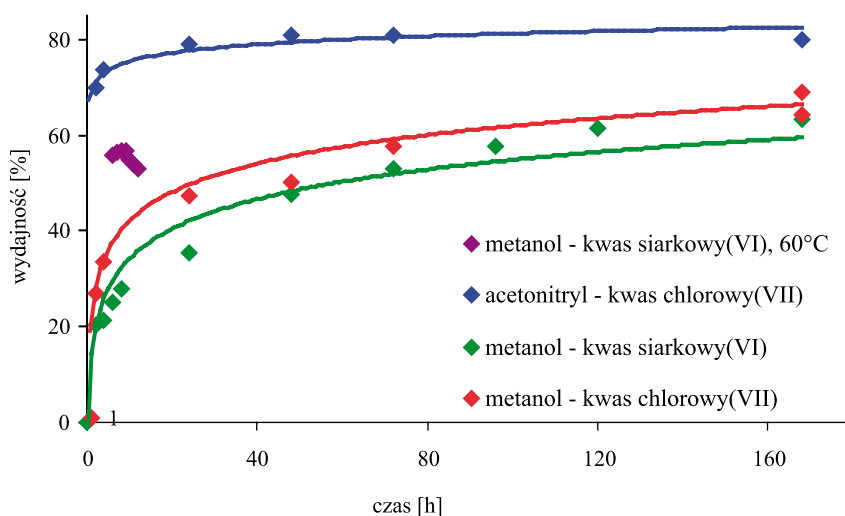


**Rys. 4.** Wpływ pH roztworu gliksalu na wydajność HBIW dla reakcji prowadzonej z kwasem chlorowym(VII). Uzyskane wyniki (rys. 4) wskazują, w badanych układach optymalnym pH dla roztworu gliksalu, przy którym uzyskuje się maksymalne wydajności HBIW jest pH równe 5. Możliwe, że odpowiednia ilość kwasu gliksalowego jak i kwasowego katalizatora z węglanem sodu, tworzy bufor zapewniający optymalne stężenie kationów wodorowych w badanej syntezie. Kolejne serie pomiarowe prowadzono stosując roztwór gliksalu o pH = 5.

## 2.3. Wpływ czasu trwania reakcji na wydajność HBIW

Określenie, po jakim czasie uzyskujemy zadowalające wydajności pożądanego produktu pozwala prowadzić proces w sposób efektywny i ekonomiczny. Wpływ czasu reakcji na wydajność HBIW przedstawiony został na rys. 5.

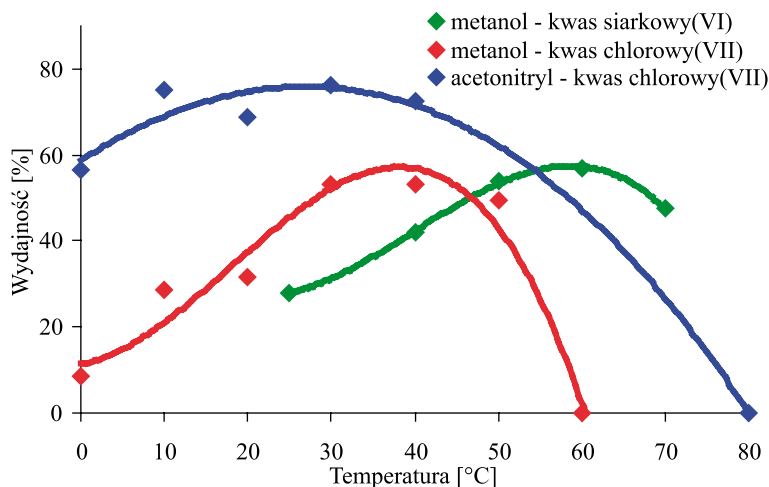
Reakcja syntezy HBIW przebiega najszybciej, gdy proces prowadzimy w acetonitrylu (acetonitril – kwas chlorowy(VII) rys. 5). Po 24 h trwania reakcji uzyskujemy wydajność ok. 80%, która nie zmienia się znacząco wraz z wydłużeniem czasu trwania procesu. W wypadku prowadzenia syntezy w metanolu obserwujemy powolny wzrost wydajności uzyskiwanego HBIW (metanol – kwas chlorowy(VII), metanol – kwas siarkowy(VI), zob. rys. 5). Po ok. 160 h reakcji wydajność HBIW wynosi ok. 63% gdy jako katalizator stosujemy kwas siarkowy(VI) i ok. 68% dla kwasu chlorowego(VII). Sytuacja zmienia się znacząco gdy podniesiemy temperaturę prowadzenia reakcji. Maksymalne wydajności uzyskujemy wtedy po 8 h reakcji (metanol – kwas siarkowy(VI), 60 °C, zob. rys. 5).



Rys. 5. Wpływ czasu trwania reakcji na wydajność otrzymywanego HBIW.

#### 2.4. Wpływ temperatury na przebieg procesu

Zależności przedstawione na rys. 5 sprawiły, że zbadano dokładnie wpływ temperatury na wydajność HBIW, wyniki przedstawione zostały na rys. 6.



Rys. 6. Wpływ temperatury reakcji na wydajność otrzymywanego HBIW.

Reakcje dla układów acetonitryl – kwas chlorowy(VII) i metanol – kwas chlorowy(VII), prowadzone były przez 8 h w wybranej temperaturze. W przypadku syntezy prowadzonej w układzie metanol – kwas siarkowy(VI) zastosowano zróżnicowanie temperatur. Wkraplanie gliksalu do mieszaniny reakcyjnej prowadzono w 10 °C, dopiero po tym etapie doprowadzano układ do założonej temperatury.

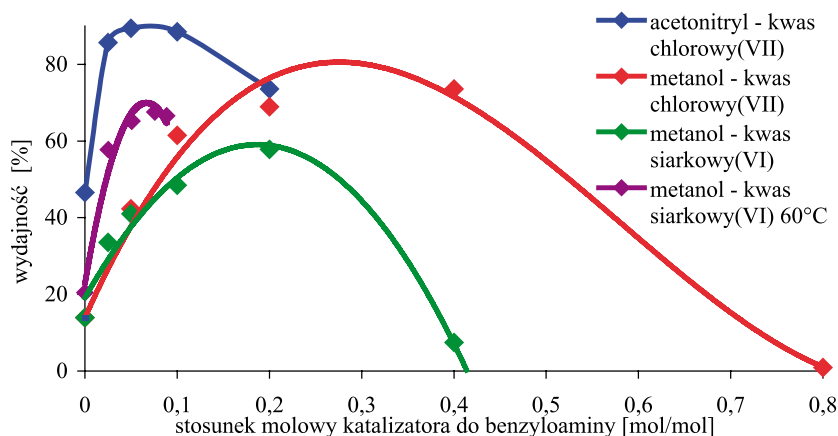
Reakcje prowadzone w acetonitrylu dają w dość szerokim zakresie temperatur, od 10 °C do 40 °C, (rys. 6) zbliżone wydajności HBIW. Dla układu reakcyjnego metanol – kwas chlorowy(VII) optimum temperaturowe znajduje się w zakresie wyższych temperatur (30 ÷ 50) °C. Dla tych reakcji w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, nie uzyskano pożądanego produktu, jedynie otrzymywano nie zidentyfikowane brązowe oleje.

Zastosowanie zróżnicowania temperatury reakcji kondensacji gliksalu z benzyloaminą sprawiło, że

maksymalne wydajności HBIW uzyskiwane są przy temperaturze 60 °C. Zwiększenie temperatury powoduje szybszy wzrost wydajności. Pozwala to w znaczący sposób skrócić czas syntezy HBIW. Po 8 h prowadzenia procesu w temperaturze 60 °C uzyskujemy wydajności (56,8%) zbliżone do tych które otrzymujemy po około 4 dniach w temperaturze 25 °C (metanol – kwas siarkowy(VI), 60 °C i metanol – kwas siarkowy(VI), zob. rys. 5).

## 2.5. Stosunek kwasowego katalizatora do benzyloaminy

Kolejny z analizowanych parametrów to stosunek molowy kwasowego katalizatora do benzyloaminy. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Wpływ ilości kwasowego katalizatora na wydajność HBIW dla reakcji prowadzonej w acetonitrylu.

Reakcja syntezy HBIW prowadzona w acetonitrylu jak i w metanolu w podwyższonej temperaturze (acetonitril – kwas chlorowy(VII), metanol – kwas siarkowy(VI), 60 °C, zob. rys. 7) wymaga zastosowania mniejszych ilości katalizatora, niż reakcje prowadzone w metanolu w temperaturze pokojowej.

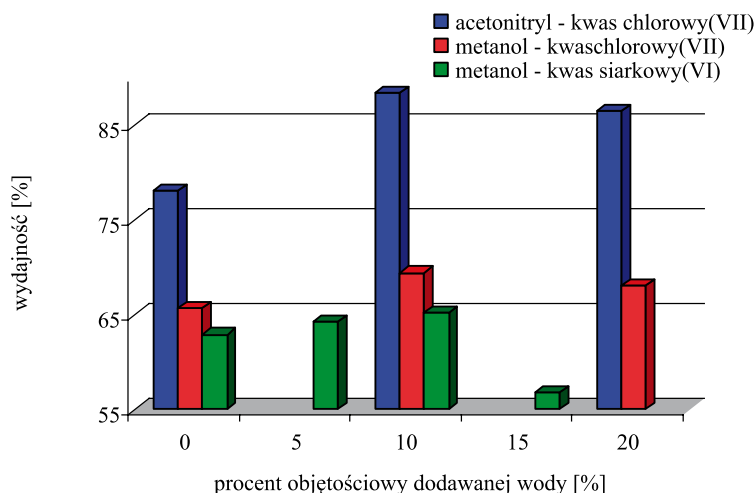
Dla reakcji przeprowadzonej w acetonitrylu maksimum osiąga się przy ilościach katalizatora od 0,025 do 0,1 w stosunku molowym do benzyloaminy. Podobne zależności obserwujemy gdy stosujemy podwyższoną temperaturę procesu. Wydajności uzyskane dla reakcji prowadzonej w układzie metanol – kwas chlorowy(VII) wykazują maksimum przy stosunku molowym katalizatora do benzyloaminy od 0,2 do 0,4. Dla układu reakcyjnego metanol – kwas siarkowy(VI), zastosowanie ilości katalizatora w stosunku 0,4 powoduje znaczący spadek wydajności uzyskiwanego HBIW. Optimum dla tego układu to 0,2.

Przedstawione wyniki wykazują zależność ilości katalizatora od rodzaju zastosowanego w reakcji rozpuszczalnika oraz temperatury w której prowadzony jest proces. Etapy syntezy HBIW, które są katalizowane kwasami, wymagają obecności większych stężeń protonów w mieszaninie reakcyjnej, gdy jej rozpuszczalnikiem jest metanol, niż gdy rozpuszczalnikiem jest acetonitril. Podniesienie temperatury procesu wymaga zmniejszenia ilości kwasowego katalizatora.

## 2.6. Ilość dodawanej wody do mieszaniny reakcyjnej

Reakcja kondensacji gliksalu z benzyloaminą prowadzona jest w mieszaninie rozpuszczalnika z niewielkim dodatkiem wody. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzamy również wodę w roztworze gliksalu. Woda w mieszaninie reakcyjnej wpływa na rozpuszczalność powstających soli benzyloaminy z katalizatorem, stąd jej znaczenie w kondensacji gliksalu z benzyloaminą. Zbyt duża jej ilość powoduje wydzielenie półproduktu syntezy – dikarbinolu. Stąd konieczność zanalizowania tego parametru. Na rys. 8 przedstawiono zmianę wydajności reakcji w zależności od ilości dodawanej wody.

Mimo, iż metanol jest rozpuszczalnikiem protonowym, to dodawana do reakcji woda ma identyczny wpływ na wydajność kondensacji gliksalu z benzyloaminą, jak w wypadku reakcji prowadzonej w acetonitrylu. Czyli odpowiada za rozpuszczalność soli kwasów z benzyloaminą i półproduktów syntezy HBIW w mieszaninie reakcyjnej.



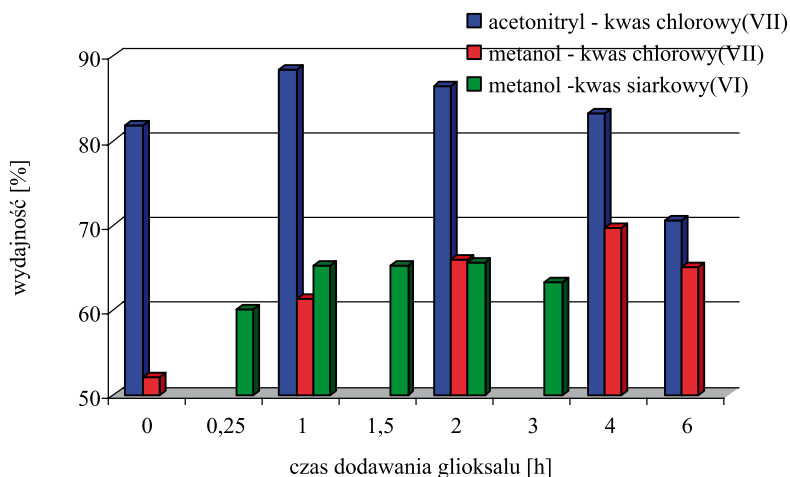
Rys. 8. Wpływ ilości dodawanej wody do mieszaniny reakcyjnej na wydajność HBIW.

Optymalną ilością wody jest 10% w stosunku do rozpuszczalnika. Tak więc, jeśli dla wszystkich badanych układów rozpuszczalnik - kwas, istnieje taka sama ilość dodawanej wody, gwarantującej maksymalną wydajność HBIW, to znaczy, że ta ilość decyduje o optymalnym stężeniu wszystkich reagentów, bez względu na rodzaj użytych rozpuszczalników i katalizatorów.

### 2.7. Czas wkraplania gliksalu do mieszaniny reakcyjnej

Określono również wpływ czasu wkraplania gliksalu na wydajność otrzymywanego HBIW (rys. 9). Związane to jest z zapewnieniem odpowiedniego stężenia nie przereagowanego gliksalu w mieszaninie reakcyjnej. Zbyt duże stężenie może prowadzić do powstawania innych produktów kondensacji gliksalu z benzyloaminą niż HBIW, na przykład oleistych polimerów gliksalu z benzyloaminą. Wydłużenie czasu wkraplania również zmniejsza wydajność HBIW.

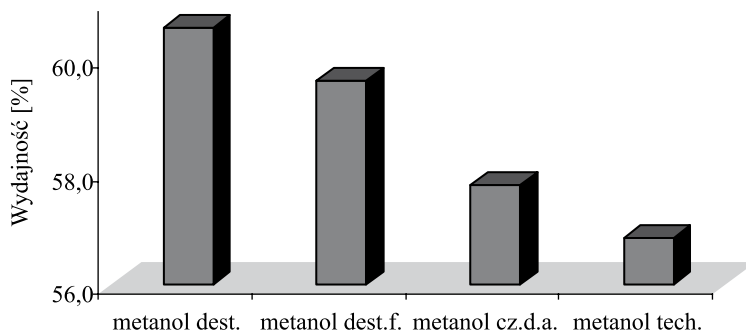
Dla różnych układów optymalne są różne czasy wkraplania gliksalu do mieszaniny reakcyjnej. W tym wypadku również obserwujemy różnice między procesem prowadzonym w acetonitrylu (rys. 9) i w metanolu. Dla reakcji prowadzonej w metanolu korzystniejszy jest dłuższy czas wkraplania gliksalu, co również sugeruje, iż pierwsze etapy tworzenia HBIW są wolniejsze w tym rozpuszczalniku.



Rys. 9. Wpływ czasu wkraplania gliksalu na wydajność HBIW dla reakcji prowadzonej w acetonitrylu.

## 2.8. Układ reakcyjny metanol – kwas siarkowy(VI)

Czynnikami wywierającym znaczący wpływ na wydajność HBIW okazała się również czystość użytego do reakcji rozpuszczalnika - rys. 10.

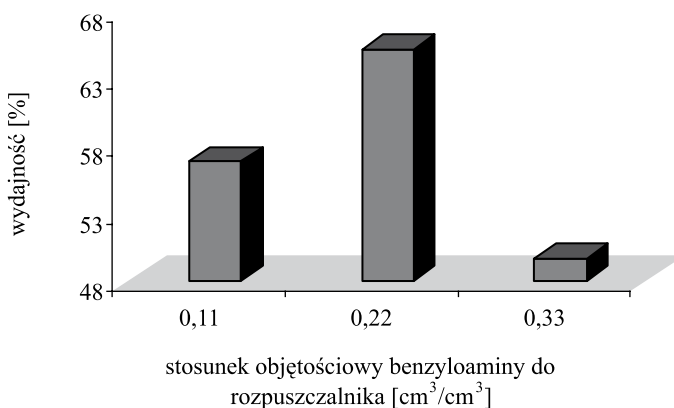


**Rys. 10.** Wpływ czystości metanolu z kwasem siarkowym na wydajność HBIW.

Reakcję syntezy przeprowadzono w metanolu który poddany został destylacji metodą frakcyjną i pod zmniejszonym ciśnieniem, oraz w dostępnych w handlu dwóch klasach czystości tego rozpuszczalnika - cz. (czysty) i cz.d.a. (czysty do analiz).

Zawarte w metanolu aldehydy wiążą się z benzyloaminą szybciej niż glioksal, obniżając wydajność HBIW i powodując zanieczyszczenie produktu. Usunięcie tych zanieczyszczeń z rozpuszczalnika podnosi wydajność procesu do ponad 60%. Nie należy przechowywać rozpuszczalnika po destylacji, gdyż w trakcie tego procesu wytwarzają się produkty utleniania metanolu, zmniejszające ilość benzyloaminy biorącej udział w reakcji, a co za tym idzie obniżające wydajność HBIW.

Kolejnym prostym sposobem zwiększenia wydajności HBIW okazało się zwiększenie stężenia reagentów w mieszaninie reakcyjnej (rys. 11).



**Rys. 11.** Wpływ stężenia reagentów na wydajność HBIW dla reakcji prowadzonej w metanolu z kwasem siarkowym.

Dwukrotne zwiększenie stężenia (0,22 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), w porównaniu do warunków standardowych (0,11 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) spowodowało wzrost wydajności o ponad 5%. Jednak już trzykrotne zatężenie środowiska reakcyjnego (0,33 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), niekorzystnie wpłynęło na przebieg reakcji. Trzykrotne zwiększenie stężenia spowodowało, że powstające półprodukty wydzieliły się z reakcji, znacznie spowalniając proces syntezy HBIW. Ponad to półprodukty wydzielone z rozpuszczalnika podlegają przemianom w niepożądany produkt, oleiste polimery.



### 3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania optymalizacyjne kondensacji glioksalu z benzyloaminą wykazały, że układem reakcyjnym dającym najwyższe wydajności HBIW jest układ acetonitryl – kwas chlorowy(VII). Uzyskiwane wydajności HBIW przekraczają 85%. Rozważając zagadnienia technologiczne, ekonomiczne, środowiskowe i BHP stosowanych układów, stwierdzić należy że układem optymalnym do zastosowania w przemyśle jest układ metanol – kwas siarkowy(VI), mimo iż maksymalne wydajności HBIW w tym wypadku wynoszą około 65%.

Toksyczny i drogi acetonitryl jest stosunkowo trudny w regeneracji, gdyż destyluje azeotropowo. Jego działanie toksyczne na organizmy żywe jest groźniejsze niż metanolu, gdyż wchłaniany jest przez drogi oddechowe, ponad to w wyniku jego rozkładu powstają tlenki azotu i cyjanowodor. Stosowany jako katalizator kwas chlorowy(VII) wykazuje właściwości wybuchowe, wprowadza to zagrożenie przy regeneracji pozostałości poreakcyjnej. Stosowanie związków chlorowych nie jest również mile widziane z punktu widzenia ochrony środowiska. Tani i łatwo dostępny metanol jest również łatwy w regeneracji, gdyż nie tworzy azeotrupu z wodą. Prowadzenie reakcji w metanolu z zastosowaniem kwasu siarkowego jako katalizatora, pozwala dodatkowo odzyskać katalizator w postaci siarczynu(VI) benzyloaminy.

### Literatura

- [1] A. T. Nielsen, A. P. Chafin, S. L. Christian, D. W. Moore, M. P. Nadler, R. A. Nissan, D. J. Vanerah, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 11793-11812.
- [2] Chemistry of Energetic Materials, Ed. By G. A. Olach, D. R. Squire, Academic Press **1991**, Polycyclic Amine Chemistry A.T. Nielsen, pages 95-123.
- [3] A. T. Nielsen, R. A. Nielsen, D. J. Vanderah, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1459-1466.
- [4] U. S. Patent No 20040260086A1, **2004**.
- [5] G. Herve, G. Jacob, R. Gallo, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3339-3344.
- [6] U. S. Patent 5,723,604, **1998**.
- [7] M. R. Crampton, Javed Hamid, Ross Millar and George Ferguson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1993**, 923-929.