

〈論 文〉

Metal Dithiophosphates의 합성과 마찰 마모 특성에 관한 연구

김종호* · 강석춘** · 정근우* · 조원오* · 한두희* · 박미선*

*한국화학연구소 공업화학제1연구실

**공군사관학교

A Study on Synthesis and Wear Characteristics of Metal Dithiophosphates

Jong-Ho Kim*, S.C. Kang**, Keun-Wo Chung*,
 Wonoh Cho*, Duhee Han*, Misun Park*

*Korea Research Institute of Chemical Technology

**Korean Air Force Academy

Abstract—The metal-dithiophosphates as lubricant additives for reducing friction and wear, increasing load-carrying capacity and a antioxidant are very important as new additives developed in these day. The synthetic results of Metal-DTPs were described. The wear test was conducted with 4-Ball machine and wear debris were analyzed by ferrography. The tribological performances of Metal-DTPs were compared with Zn-DTP.

1. 서 론

내연기관용 윤활유는 기능상의 요구조건에 의해 기유(base oil)에 여러 종류의 첨가제가 첨가되어 사용되고 있으나 최근 에너지 절약 등의 이유로 엔진이 소형화, 고속화, 고출력화되므로써 윤활조건이 점점 가혹해 짐에 따라 윤활과정에서 마찰 및 마모의 억제가 더욱 중요한 과제로 대두되고 있다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 극압성 및 마찰완화성을 겸비한 새로운 마찰완화제의 개발 및 윤활작용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, Table 1에 대표적인 마찰완화제의 종류를 수록하였다.^{1,2)}

이들의 마찰완화제 중에서 metal dithiophosphates가 내연기관용 윤활유에 마찰완화제, 극압제, 산화방지제 등의 다목적 첨가제로 가장 널리 사용되고 있으며 이들의 마찰완화 및 산화방지 mechanism에 관한 연구도 매우 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ 또한 Zn-DTP와 Mo-DTP의 합성과 마찰마모 특성에 관한 연구결과도 발표된 바 있다.⁶⁾ 따라서 본 논문에서는 metal dithiophosphates의 metal 성분을 copper, nickel,

Table 1. Additives for reducing of friction in oil.

종 류		화 합 물
비유용성	고체윤활제	MoS ₂ , Graphite
유 용 성	금속착화합물	Zn-DTP ^{a)} Mo-DTP ^{b)} Mo-DTC ^{c)}
	유기화합물	Higher Alkyl Amine Fatty acid ester Chlorinated Paraffins

a) Zinc Dithiophosphates,

b) Molybdenum Dithiophosphates

c) Molybdenum Dithiocarbamates

chromium, arsenic, antimony 및 bismuth로 치환하여 여러 종류의 metal dithiophosphates를 합성하고 이들의 마찰마모 특성에 관해서 연구하였다.

Metal Dithiophosphates의 화학적 구조는 다음 Fig. 1과 같다.⁷⁻⁹⁾

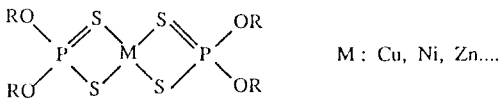
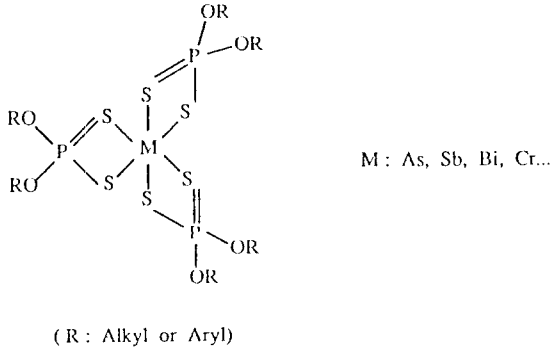


Fig. 1. Chemical structure of Metal Dithiophosphates.

2. Metal dithiophosphates의 합성과 물성시험

2-1. Metal-DTPs의 합성¹⁰⁻¹²⁾

환류냉각기, 온도계, dropping funnel을 장치한 3-necked round bottomed flask에 metal oxide(또는 metal chloride)와 heptane(또는 Ethanol)을 가한 후, 0,0-dialkyl dithiophosphoric acid(DTP)를 실온에서 서서히 가한다. 80~100°C에서 3~5시간 환류하여 반응 중 생성되는 H₂O(또는 HCl)을 제거하였다.

실온으로 냉각시킨 후 반응 내용물을 CHCl₃에 가한 후 미반응의 metal oxide를 여과하여 제거하고 여과액을 감압 증류하면 metal dithiophosphate가 합성되며 합성된 metal-DTPs는 Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer, Bruker AM-300 NMR Spectrometer와 Digilab FTS-80 FT-IR spectrophotometer로 분석 확인하였다.

2-2. Metal-DTPs의 물성시험

Polyisobutenyl succinimide계 분산제가 3.0 wt% 첨가된 쌍용 150 N 1'st base oil에 합성한 metal-DTPs를 metal성분이 0.05~0.3 wt% 되도록 첨가한 후 60°C에서 3~6시간 진탕하여 물성 측정용 시료를 제조하였다. 마찰 마모 시험은 영국 Cameron Plint사 제품인 Four-Ball 마찰시험기를 사용하였고, test ball은 SKF

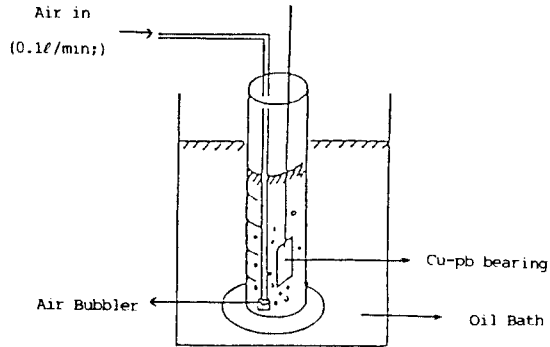


Fig. 2. Schematic diagram of oxidation test.

사의 제품으로써 직경이 1/2 inch인 AISI 52100계열의 표준 시험용 bearing를 사용하여 ASTM D2266의 방법으로 Wear Scar Length와 융착하중을 측정하였다. 마찰시험 후 used oil내의 debris는 Standard Oil Company Model 7058-3 Dual Ferrograph Analyzer로 분석하였으며, 마찰면과 debris의 표면은 Linksystem AN 10000 Energy Dispersive X-ray Spectrometer로 정성분석을 하였다.

산화방지 성능을 측정하기 위해 금속산화 촉매로써 Cu-Pb bearing을 사용하여 합성한 metal-DTPs가 첨가된 oil 200 ml가 들어있는 500 ml graduated cylinder를 항온조에 넣고 air를 0.1 l/min의 속도로 주입하면서 산화시간(12, 24, 48, 72시간) 별로 oil을 sampling하여 각 시간대의 40°C 동점도와 전산값을 측정하였다.

산화 실험에 사용된 장치는 Fig. 2와 같다.

3. 결과와 고찰

3-1. Metal-DTPs 합성 결과

Metal-DTPs는 다음식에서 보는 바와 같이 metal oxide 또는 metal chloride를 solvent(heptane 또는 ethanol) 하에서 DTP와 3~6시간 가열 반응시키면

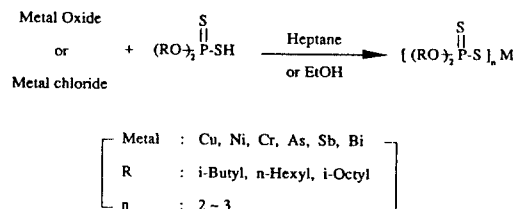



Table 2. Analysis of Metal-DTPs.

종류	구분 R-Group	수율 (%)	Apperance	P^{31} -NMR ^{a)} (ppm)	원소분석 ^{b)}		
					C%	H%	Metal %
Cu-DTP	i-butyl	91.7	white solid	101.0	32.90(31.58)	6.10(5.92)	19.6(20.72)
	n-hexyl	96.4	reddish black liquid	100.9	43.65(43.84)	8.12(7.91)	9.59(9.93)
	i-octyl	88.9	reddish black liquid	100.9	49.60(49.93)	9.13(8.84)	8.16(8.19)
Ni-DTP	i-butyl	83.3	violet solid	93.4	35.43(35.51)	6.69(6.66)	10.54(10.86)
	n-hexyl	90.8	violet liquid	93.4	43.86(44.12)	8.20(7.97)	8.32(8.99)
	i-octyl	93.2	"	93.4	50.20(50.22)	9.19(8.89)	6.80(7.68)
Cr-DTP	i-butyl	59.1	violet solid	-	36.97(37.16)	7.14(6.97)	6.60(6.71)
	n-hexyl	91.6	violet liquid	-	46.45(45.80)	8.76(8.27)	5.30(5.51)
	i-octyl	98.1	"	-	50.01(51.85)	9.39(9.18)	4.40(4.68)
As-DTP	i-butyl	91.1	yellow solid	90.7	37.80(36.09)	7.36(6.77)	7.14(9.40)
	n-hexyl	97.0	"	90.3	45.80(44.72)	8.50(8.07)	6.04(7.76)
	i-octyl	97.9	yellow liquid	90.5	51.00(50.79)	9.35(8.99)	5.72(6.61)
Sb-DTP	i-butyl	72.5	yellow solid	92.2	34.20(34.08)	6.50(6.39)	15.25(14.44)
	n-hexyl	99.0	yellow liquid	90.0	40.17(42.65)	7.52(7.70)	13.95(12.04)
	i-octyl	85.5	"	91.7	47.80(54.87)	8.92(8.64)	11.35(10.33)
Bi-DTP	i-butyl	90.8	yellow solid	97.2	30.90(31.23)	5.79(5.93)	19.65(22.4)
	n-hexyl	89.8	yellow liquid	98.8	39.27(40.15)	7.09(7.47)	18.40(19.0)
	i-octyl	84.1	reddish yellow liquid	96.5	44.60(45.43)	8.15(8.04)	16.15(16.48)

a) 85% H_3PO_4 기준 b) 괄호안은 이론치

높은 수율로 합성되며 그 분석결과를 Table 2에 수록하였다.

합성수율은 표에서 보는 바와 같이 대체로 90% 전후의 높은 수율로 합성되며 metal 성분에 관계없이 ligand인 DTP의 alkyl group이 i-butyl인 경우 고체로 얻어진 반면 n-hexyl, i-octyl인 경우 액체로 얻어졌다.

합성한 Metal-DTPs의 ^{31}P -NMR chemical shift는 90 ~ 101 ppm으로 metal성분의 영향을 받아 약간씩 변화함을 알 수 있다. 이는 Metal-DTPs 내의  구조에서 metal의 electron이 bridging sulfur를 통해서 phosphorous의 electronic environment에 영향을 미치기 때문이다.^{13,14)} 한편 carbon, hydrogen 및 metal의 원소분석 결과는 이론치와 잘 일치하였다.

3-2. Cu-DTP 마찰시험 결과

3-2-1. Cu-DTP의 Alkyl Group별 마찰시험 결과

Cu-DTP의 alkyl group의 i-butyl, n-hexyl, i-octyl로 달리하면서 Four Ball 시험기에 의한 마모시험을 한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 oil 온도가 75°C인 경우 i-butyl Cu-DTP의 마모직경이 0.313 mm로 최소값을 나타냈다. 그러나 oil의 온도가 150°C인 경우에는 n-hexyl의 마모직경이 0.363 mm로 최소값을 나타내었다. 전반적으로 마모직경의 크기 0.313~0.358 mm로서 Zn-DTP의 0.38~0.42 mm, Mo-DTP의 0.35~0.40 mm에 비해서 더 우수한 내마모성을 갖고 있음을 알 수 있다.

마찰계수의 변화에서도 alkyl group변화에 따라 큰 차이가 없이 0.1 이하의 일정한 값을 유지하고 윤활 피막의 전이과정이나 seizure현상이 보이지 않았으며

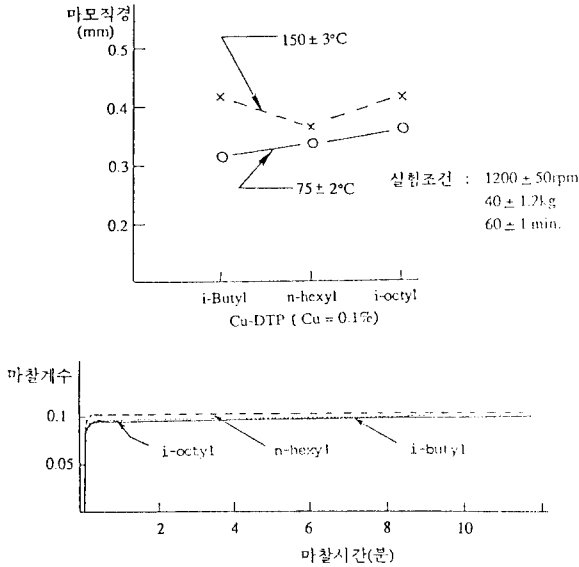


Fig. 3. Wear scar lengths and friction coefficients of Cu-DTP.

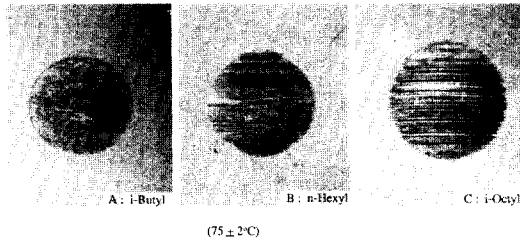


Fig. 4. Micrographs of the worn area slid with i-Butyl Cu-DTP oil.

우수한 마찰완화 능력을 나타내고 있다.

Cu-DTP의 마찰 시험한 마찰 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 4와 같이 마찰 표면의 edge 부분도 매끄럽고 scratching 현상도 거의 없음을 알 수 있다. 한편 마찰표면을 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)로 정성 분석한 결과(Fig. 5) Cu-DTP에 포함된 성분인 phosphorous와 sulfur의 peak가 나타나 있고 copper는 약간의 흔적이 있을 정도로 피막 형성에 거의 기여하지 못함을 알 수 있다. 또한 used oil에 들어있는 debris를 ferrography로 분석한 결과 (Fig. 6) 대부분의 debris는 작은 입자로 구성된 얇은 띠모양의 자성체로 이루어져 있으며(Fig. 6의 A부분), 간혹 커다란 debris(Fig. 6의 B부분)가 포함되어 있었다. 이 debris의 성분을 EDS로 분석한 결과

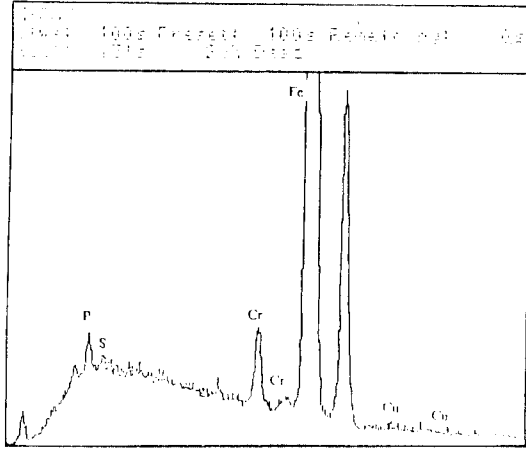


Fig. 5. EDS spectrum of the worn area slid with i-Butyl Cu-DTP oil.

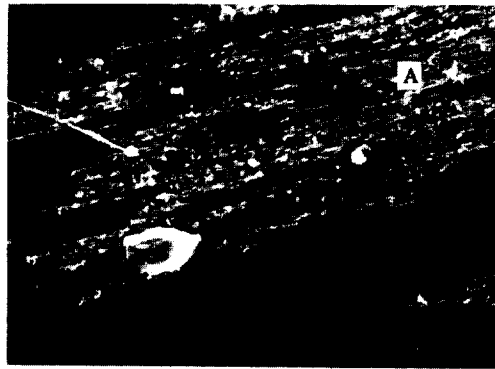


Fig. 6. Ferrogram of wear debris slid with i-Butyl Cu-DTP oil.

(Fig. 7) debris의 크기에 관계없이 Fe, P, S의 peak가 매우 크게 나타나며 Cu의 peak는 작게 나타났다. 따라서 이러한 결과로부터 debris는 주로 황화철(FeS) 또는 Fe, P, S로 구성된 metal complex이며, 이 debris는 Cu-DTP가 마찰과정에서 열분해 된 후 DTP내의 P와 S가 마찰면에 흡착되어 마찰완화 작용을 하는 과정에서 떨어져 나와 형성된 윤활 피막임을 알 수 있다.

3-2-2. Cu-DTP의 농도 변화에 따른 마찰시험 결과

Cu-DTP의 농도 변화에 따른 내마모성을 측정하기 위해 i-butyl Cu-DTP를 base oil에 Cu농도가 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 wt% 되도록 첨가하여 용해시킨 후 Four-Ball

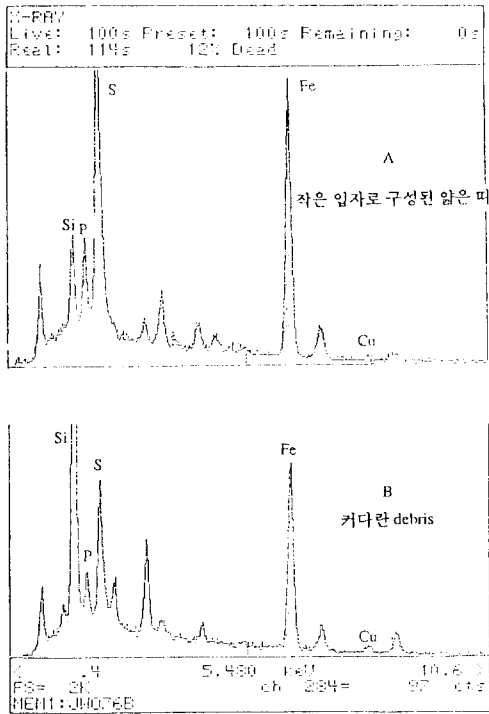


Fig. 7. EDS Spectrum of the wear debris in Fig. 6.

시험기로 마찰시험을 한 결과 Fig. 8에서와 같이 Cu 농도가 0.05 wt%인 경우 마모직경이 0.595 mm로 크게 나타났고 Cu 농도가 0.1 wt%인 경우 0.313 mm로 최소값을 나타내며 Cu의 농도가 0.2, 0.3 wt%로 증가함에 따라 마모직경도 약간씩 증가하는 경향을 보인다. 이는 일반적으로 첨가제가 가지는 특성 중의 하나로 농도가 어느 일정 수준 이상이 되면 효과가 감소하는 경향을 갖고 있음을 Mo-DTP의 경우에서도 발표된 바 있다.⁶⁾ oil 온도를 높인 150°C에서도 표준 조건인 75°C에서와 마찬가지로 Cu 농도가 0.05 wt%인 마모직경이 0.660 mm로 매우 크게 마모되었으며, Cu 농도가 0.1 wt%인 경우 0.419 mm로 최소값을 보이고 Cu 농도가 증가할 수록 약간씩 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 마찰계수의 변화에서도 Cu 농도가 0.05 wt%인 경우 3분 경과 후 seizure 현상이 발생하나 나머지 농도의 경우는 일정한 크기를 유지하며 Cu 농도가 0.2 wt%인 경우 최소값을 나타낸다. 따라서 Cu-DTP의 경우 Cu 농도가 0.1 wt% 첨가되었을 때 마찰시험 온도에 관계없이 가장 우수한 내마모성을 보여주고 있다. i-Butyl Cu-DTP의 마찰표면을 광학 현미경으로 관

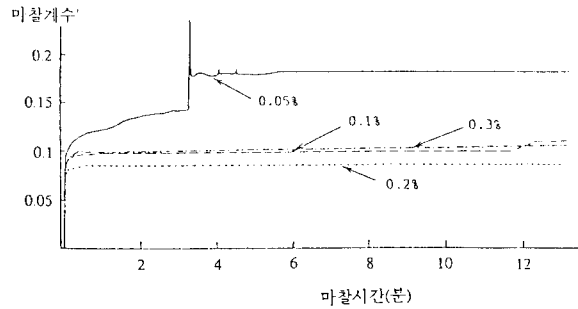
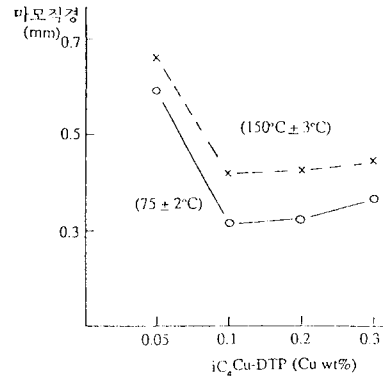


Fig. 8. Wear scar lengths and friction coefficients for various concentrations of i-Butyl Cu-DTP.

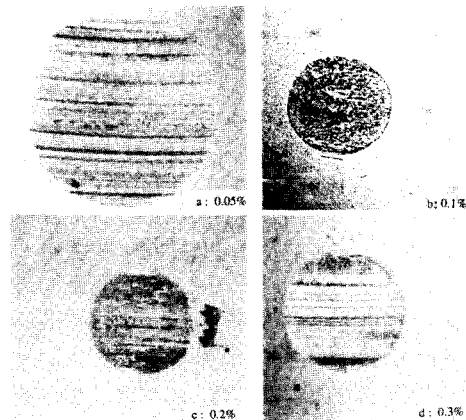


Fig. 9. Micrographs of the worn area slid with various concentration of i-Butyl Cu-DTP.

찰하면 Fig. 9와 같이 Cu 농도가 0.1 wt%인 경우는 마찰표면에 윤활피막이 잘 형성되어 있으나 0.2, 0.3 wt%인 경우 윤활피막이 부분적으로 재형성되었거나,

Table 3. Scuffing load for various concentration of Cu-DTP.

Cu 농도 (wt%)	0.05	0.10	0.20	0.30
윤착하중 (kg)	50	60	110	130

실험조건 : 회전속도 ; 1700±50 rpm

oil온도 : 75±2°C

제거되면서 마찰면의 뒷쪽에 달라 붙어 있음을 알 수 있다. 따라서 피막 제거와 함께 새로 형성되면서 마모의 증가가 이루어져 결과적으로 피막이 제거되지 않은 0.1 wt%의 경우가 마모직경이 최소로 된 것으로 추측된다.

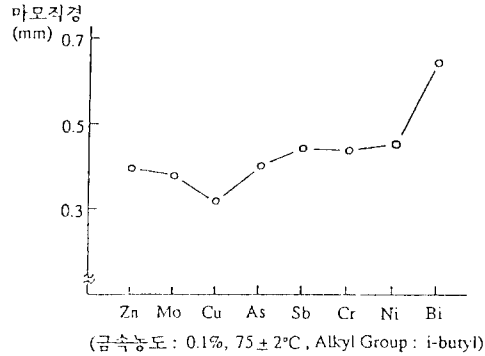
3-2-3. Cu-DTP의 농도 변화에 따른 윤착하중 변화

i-Butyl Cu-DTP의 농도 변화에 따른 극압성을 측정하기 위해서 Four-Ball 시험기로 초기하중 40 kg부터 1분간씩 마찰 시험한 후 10 kg씩 하중을 증가시켜가면서 마찰계수가 급격히 증가할 때 까지(seizure 손상) 시험하여 윤착하중을 측정하였다. 그 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 Cu 농도가 0.05 wt%인 경우 윤착하중이 50 kg으로 가장 작은 하중부담 능력을 가지며 Cu 농도가 증가함에 따라 윤착하중도 증가하여 0.1 wt%인 경우 60kg, 0.2 wt%인 경우 110 kg, 0.3 wt%인 경우 130kg으로 까지 증가하였다. 따라서 Cu-DTP가 농도가 증가할 수록 내마모성 뿐만 아니라 극압성도 더 우수해짐을 알 수 있다.

3-3. 다른 Metal DTPs에 대한 마찰시험 결과

As-DTP, Sb-DTP, Bi-DTP, Ni-DTP 및 Cr-DTP의 내마모성을 비교하기 위하여 metal성분이 0.1 wt% 되도록 base oil에 첨가한 후 Four-Ball 시험기로 마찰 시험을 하였다. 그 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 Cu-DTP의 마모직경이 0.313 mm로 가장 우수한 내마모성을 나타내며, 현재에 사용되고 있는 마찰 완화제인 Zn-DTP가 0.375 mm, Mo-DTP는 0.377 mm로 비교적 우수한 내마모성을 보여 주고 있으며, As-DTP도 0.400 mm로 내마모성이 비교적 우수하며 Cr-DTP는 0.441 mm, Ni-DTP는 0.456 mm, Si-DTP는 0.472 mm로 중간 정도의 내마모성을 나타내고 있다. 반면에 Bi-DTP는 0.653 mm로 내마모성이 거의 무시될 정도로 미약함을 보여주었다.

또한 마찰계수의 변화에서는 Zn-DTP, As-DTP, Bi-



(금속농도 : 0.1%, 75±2°C, Alkyl Group : i-butyl)

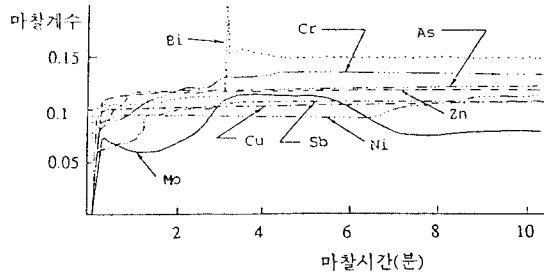


Fig. 10. Wear scar lengths and friction coefficients for metal-DTPs.

DTP, Cr-DTP의 경우에는 마찰계수가 0.1보다 크게 나타나며, Mo-DTP, Cu-DTP, Sb-DTP, Ni-DTP의 경우에 0.1보다 작은 값을 나타낸다. 특히 마모직경이 0.643 mm로 가장 큰 Bi-DTP인 경우에 윤착 현상인 순간 마찰 증가가 일어남을 보여주었다.

3-4. Metal-DTPs의 산화시험 결과

Metal-DTPs는 모두 dithiophosphoric acid를 ligand로 갖고 있으므로 과산화물 방지제로서 산화방지 성능을 갖고 있다. 따라서 합성한 여러 Metal-DTPs중 내마모성이 우수한 Zn-DTP, Mo-DTP, Cu-DTP, As-DTP 및 Sb-DTP들의 산화방지 성능을 윤활기유와 함께 비교 분석하였다.

Metal-DTPs의 metal 농도가 0.1 wt% 되도록 base oil에 첨가하여 시료유를 만든 후, 촉매로 Cu-Pb bearing을 가하고 150°C에서 air를 0.1 l/min로 주입하면서 시험 시간에 따른 40°C 동점도와 TAN(전산가)의 변화를 측정된 결과를 Fig. 11, 12에 나타내었다. 40°C 동점도 변화에서는 base oil인 경우 초기에 34.71 cSt에서 72시간 경과 후 143.6 cSt로 313.7% 증가한 반면

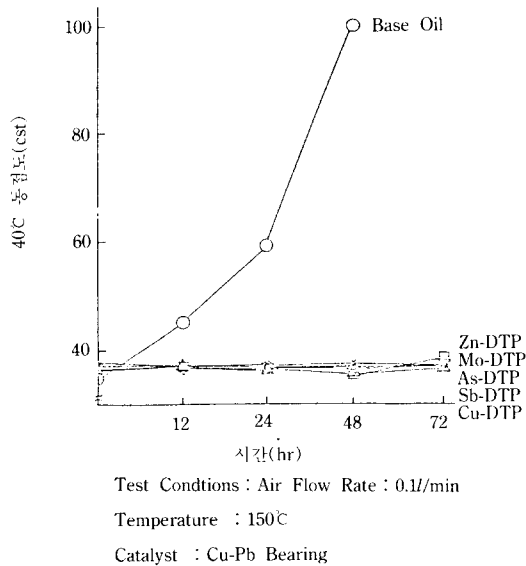


Fig. 11. Changes of the viscosity for various metal-DTPs at 40°C after oxidation test.

Mo-DTP는 36.77 cSt에서 38.62 cSt로 5.03% 증가하였고 나머지 Zn, Cu, As, Sb-DTP인 경우 오히려 0.5~1.6% 정도 감소하였다. 또한 TAN변화에서는 base oil인 경우 1.20에서 20.28로 증가한 반면 Zn-DTP는 2.35에서 5.01로 가장 적게 증가하였고, Cu-DTP는 2.39에서 7.30으로 가장 많이 증가하였으나 base oil에 비해서는 매우 작은 값이다. 따라서 합성한 metal-DTPs는 내마모성이 우수할 뿐만 아니라 산화방지성도 우수한 다목적 첨가제임을 보여주었다.

4. 결 론

본 논문에서는 금속착화합물계 마찰완화제로 metal 성분을 As, Sb, Bi, Cu, Ni, Cr 등으로 달리하여 metal-DTPs를 합성하였고, 이들의 내마모성, 극압성 및 산화방지성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 metal-DTPs의 합성에 관해서 살펴보면 metal oxide 또는 metal chloride를 heptane 또는 ethanol 하에서 DTP와 가열반응시킬 경우에 대략 90% 내외의 높은 수율로 합성되며 원소분석과 $^{31}\text{P-NMR}$ 로 분석 확인하였다. 또한 alkyl group이 작은 i-butyl인 경우 고체로 얻어진 반면 n-hexyl, i-cotyl인 경우 액체로 얻어졌다. $^{31}\text{P-NMR}$ chemical shift는 metal에 따라 90~101 ppm에서 singlet으로 나타났다.

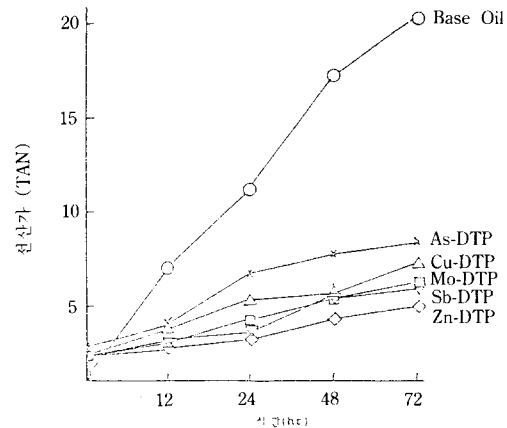


Fig. 12. Changes of the TAN after oxidation test.

Metal-DTP의 마찰시험 결과 Mo-DTP, Zn-DTP, Cu-DTP 및 As-DTP의 마모직경이 0.400 mm 이하로 효과적인 내마모 특성을 나타내고 있으며, 나머지 Sb-DTP, Cr-DTP, Ni-DTP 및 Bi-DTP 경우 내마모성이 미약하였다. 특히 Cu-DTP의 경우 마모직경이 0.313 mm로써 Mo-DTP의 0.377 mm와 Zn-DTP의 0.375 mm에 비해 내마모성이 우수하였으며 극압성에서도 Cu-DTP의 용착하중이 130 kg으로 매우 높음을 알 수 있다.

Metal-DTPs의 산화 방지성을 비교하기 위해 산화 시험을 한 결과 metal 성분의 변화에 따라 산화 방지성은 크게 변하지 않으나 Zn-DTP가 Mo-DTP와 Cu-DTP에 비해 산화 방지성이 약간 우수한 것으로 나타났다.

또 metal-DTPs의 마찰시험 및 산화시험을 한 결과로 Zn-DTP, Mo-DTP 및 Cu-DTP가 내마모성, 극압성 및 산화 방지성을 고루 갖춘 우수한 다목적 첨가제임을 보여주었다.

내연기관용 윤활유 개발에 있어 첨가제의 개발도 중요하지만 이에 못지않게 더욱 중요한 기술이 각 개발된 첨가제와 base oil 간의 혼련기술개발이라 할 수 있다.

그러나 이 혼련기술은 많은 know-how를 갖고 있으며, 이 know-how는 외국의 Oil Major나 윤활유 전문제조 업체에 의해 특허로 기밀이 유지되고 있어 혼련기술을 개발하는데 많은 어려움이 따르고 있다. 따라서 외국으로부터의 기술적 예측관계를 벗어나기 위해서는 첨가제의 개발 뿐만 아니라 첨가제와 기유

간의 혼련기술에 대한 자체연구 개발노력이 있어야 할 것이다.

이러한 기술개발의 일환으로 다목적 첨가제인 metal-DTPs를 합성하여 그 마찰마모 특성을 비교하였으며 계속적으로 개발된 첨가제의 혼련기술을 개발하고자 한다.

References

1. O. Pinkus, et al., *Lub. Eng.*, 34(11), 599 (1978).
2. K. Tsumeaki and H. Yasunori, *Petrotech*, 5(8), 687 (1982).
3. M. J. Furey and J.F. Kunc, *J. Lub. Eng.*, 19, 365 (1963).
4. P.A. Bennett and R.H. Kabel, *J. Lub. Eng.*, 19, 365 (1963).
5. E.S. Forbes, *Tribology*, 145 (1970).
6. J.H. Kim, S.C. Kang, et al., *J. Kor. Soc. Lub. Eng.*, 5(1), 57 (1989).
7. D.B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rusu and M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta*, 68, 87-96 (1983).
8. H.H. Farmer, B.W. Malone and H.F. Tompkins, *J. Amer. Soc. Lub. Eng.*, 23, 57-61 (1967).
9. Sir Geoffrey Wilkinson, "Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds", Vol.3, p.268, 1987, Pergamon Press.
10. D.E. Goldberg, W.C. Fernelus and M. Shamma, *Inorg. Syn.*, 6, 142 (1960).
11. S.E. Lingstone and A.E. Mikhelson, *Inorg. Chem.*, 9(10), 2545 (1970).
12. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A. Vaciago and L. Zambonelli, *Acta Crystallogr.*, 19, 886 (1965).
13. John. Emsley and Dennis Hall, "The Chemistry of phosphorous", Harper & Row Publishers Ltd., 1976.
14. J.G. Verkade and L.B. Quin, "Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis", VCAT Publishers Inc., 1987.