

УДК 547.313:547.717

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ ОКСОПЕРОКСОГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ P(V), As(V), Si(IV) В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

© 2021 г. **Л. П. Паничева¹**, Г. П. Метелёва^{1,*}, О. В. Агейкина^{2,**}, С. А. Паничев¹

¹ Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия

² Тюменский индустриальный университет, Тюмень, 625000 Россия

*E-mail: gpmeteleva@inbox.ru

**E-mail: berlinao@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 июня 2021 г.

После доработки 2 июля 2021 г.

Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

Изучена зависимость природы неметаллов в составе оксопероксогетерополисоединений вольфрама в реакции эпексидирования аллилхлорида и показано, что эффективность каталитической системы в процессе эпексидирования увеличивается в ряду: Si(IV) < As(V) < P(V). Впервые для смеси вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P и As, P и Si установлено наличие синергизма действия при эпексидировании аллилхлорида. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют смеси катализаторов состава (70% P + 30% Si) и (75% P + 25% As). Предложен механизм синергетического действия.

Ключевые слова: эпексидирование, межфазный катализ, синергизм

DOI: 10.31857/S0028242121060125

Стратегическим сырьем нефтехимического синтеза служит эпихлоргидрин (ЭХГ), необходимый в производстве эпексидных смол, лаков, клеев, глицерина, синтетических волокон, ионообменных смол, поверхностно-активных веществ, каучуков и др. [1, 2].

Широко используемый «хлоргидринный» метод получения эпихлоргидрина [3, 4] характеризуется сравнительно низким коэффициентом использования хлора и сопровождается значительным количеством загрязненных сточных вод, очистка которых трудоемка и требует больших затрат.

Целесообразность решения обсуждаемых проблем путем эпексидирования неперелых соединений перексидом водорода в условиях межфазного катализа (МФК) показана в работах [5–9]. Такой метод выгодно отличается от эпексидирования с применением надкислот, поскольку обеспечивает более высокие скорости реакции, позволяет вести процесс при более низких температурах и давлении

ях с использованием водорастворимых катализаторов и разбавленного раствора перексида водорода – дешевого и экологически чистого окислителя. Осуществление реакции в условиях МФК позволяет отказаться от дорогих апротонных растворителей, повысить выход целевых соединений, при практически полном отсутствии побочных продуктов, а в некоторых случаях осуществить реакции, которые вообще не идут в других условиях.

В настоящее время механизм МФК для реакций эпексидирования перексидом водорода в двухфазных водно-органических системах однозначно не установлен. В рамках данной работы проводилось сравнительное исследование каталитической активности вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V) и Si(IV) в реакции эпексидирования аллилхлорида в условиях межфазного катализа.

Цель настоящего исследования – дальнейшее развитие модельных представлений о механизме

Таблица 1. Активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений, а также их смесей при эпексидировании аллилхлорида в двухфазных системах^a

№	Состав исходной смеси	Выход эпихлоргидрина, мол. %	k_S
1	100% P	8.2	–
2	75% P + 25% As	11.9	1.5
3	100% As	7.8	–
4	70% P + 30% Si	14.7	2.4
5	100% Si	1.4	–

^a $V_{\text{вф}} = 4$ мл, $V_{\text{оф}} = 2$ мл, соотношение $X : W = 1 : 4$ (где $X = \text{P, As, Si}$), $(C(\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{вф}}) = 0.075$ М, $(C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вф}}) = 4.0$ М, $(C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_{\text{оф}}) = 6.13$ М, $(C(\text{ЦПБ})_{\text{оф}}) = 0.056$ М, $T = 50^\circ\text{C}$, $\omega = 1200$ об/мин, $\text{pH} = 1$, $\tau = 1$ ч; k_S – коэффициент синергетности действия смешанных катализаторов.

каталитического действия оксопероксогетерополисоединений для повышения эффективности и селективности процессов синтеза эпоксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции эпексидирования аллилхлорида пероксидом водорода проводили в двухфазных водно-органических системах. Водную фазу формировали смешиванием водных растворов H_2O_2 , Na_2WO_4 , H_3PO_4 или Na_2HAsO_4 , или Na_2SiO_3 , а также смесей H_3PO_4 и Na_2SiO_3 , H_3PO_4 и Na_2HAsO_4 в различных мольных соотношениях. Полученные растворы подкисляли до определенного значения pH добавками 30%-ных растворов H_2SO_4 . Органическую фазу получали растворением субстрата (аллилхлорида) и межфазного переносчика Q^+X^- – цетилпиридиний бромида (ЦПБ) в 1,2-дихлорэтано. Соотношение объемов $V_{\text{вф}} : V_{\text{оф}} = 2 : 1$, где индексы «вф» и «оф» относятся к водной и органической фазам, соответственно.

Эпексидирование аллилхлорида проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой ($\omega = 1200$ об/мин) и обратным холодильником.

Базовые условия реакции эпексидирования аллилхлорида: $V_{\text{оф}} = 2$ мл, $V_{\text{вф}} = 4$ мл, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вф}} = 2.0$ М, $C(\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{вф}} = 0.075$ М, $C(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{вф}} = 0.019$ М, $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_{\text{оф}} = 6.13$ М, $C(\text{ЦПБ})_{\text{оф}} = 0.056$ М, $T = 323$ К, $\omega = 1200$ об/мин, $\text{pH} = 1$, $\tau = 60$ мин. В различных экспериментах производили полную или частичную эквивалентную замену H_3PO_4 на

Na_2SiO_3 или Na_2HAsO_4 , из которых в кислой среде генерировались соответствующие кислоты (H_2SiO_3 или H_3AsO_4).

Анализ продуктов реакции эпексидирования аллилхлорида осуществляли методом ГЖХ на газовом хроматографе «Кристалл 2000М». Для хроматографического анализа использовали колонку марки НР-5М (длина 30 м, диаметр 0.25 мм и слой сорбента 0.25 мкм); сорбент-фаза SE-54 [фенил (5%) винил (1%) метилсиликоновый эластомер] с пределами рабочей температуры от 100 до 300°C. Детектор – ПИД-1; газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 21 мл/мин. $T_{\text{исп}} = 523$ К, $T_{\text{дет}} = 523$ К, $T_{\text{кол}} = 323$ К; внутренний стандарт – тридекан [9].

При эпексидировании аллилхлорида даже в очень кислых средах (pH 0.75–1.25) в течение первого часа реакции основным продуктом реакции являлся эпоксид, выход диола не превышал 5% от суммарного выхода продуктов реакции [10]. Поэтому для оценки каталитической активности систем в данной работе использовали выход эпоксида в расчете на прореагировавший субстрат за 1 ч реакции.

Результаты исследований получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена каталитическая активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV), а также их смесей в реакции эпексидирования аллилхлорида в условиях МФК. Согласно данным табл. 1, активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV) в данной реакции увеличивается в ряду:

$$100\% \text{ Si} < 100\% \text{ As} < 100\% \text{ P}.$$

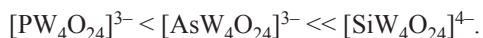
Коэффициент синергетности действия смешанных катализаторов численно равен отношению выхода продукта реакции в присутствии смеси катализаторов h_3 к сумме выходов продукта в присутствии индивидуальных катализаторов h_1 и h_2 с учетом их доли (α_1 и α_2) в смеси [10, 11]:

$$k_S = \frac{h_3}{\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2},$$

где k_S – значение коэффициента, используемого для количественной оценки эффекта синергизма (неаддитивности) [11]. Если $k_S > 1$, имеет место синергизм, если $k_S < 1$ – антагонизм, а если $k_S = 1$ – аддитивность действия.

В данной работе в качестве фосфорно-вольфрамового оксопероксокомплекса был использован комплекс Вентурелло (PW_4) [12–14], который формируется *in situ* при взаимодействии вольфрамата натрия, ортофосфорной кислоты и пероксида водорода. Авторы отмечают, что $[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]^{3-}$ является активным катализатором для реакций эпексидирования олефинов в условиях МФК с солями, содержащими большие липофильные четверичные аммониевые катионы. Димерная часть комплекса $[W_2(O)_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]$ имеет две различные пары пероксолигандов и является уникальным блоком, входящим в состав аниона $[PW_4O_{24}]^{3-}$. Общая структура комплекса сохраняется как в водных, так и в органических растворителях, что подтверждается колебательными спектрами (ИК и КР) и спектрами ЯМР [15, 16].

Электроотрицательность атомов увеличивает в ряду Si, As, P (1.9; 2.0; 2.1), соответственно [17]. Вероятно, присутствие более электроотрицательного элемента в составе оксопероксогетерополисоединения способствует повышению электрофильности тридентантного η^2, η^1 -кислорода в мостиковых $\mu-O_2$ -группах и, соответственно, увеличению его реакционной способности при взаимодействии с нуклеофильным субстратом. В этом же ряду при образовании оксопероксогетерополианионов эффективность собирающих лигандов SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} в большей степени зависит от кислотности среды (с учетом констант диссоциации соответствующих кислот). При заданном значении pH и прочих равных условиях концентрация образующихся *in situ* оксопероксогетерополианионов будет увеличиваться в ряду:



Особый интерес представляет и то, что для смесей наблюдается синергизм действия, когда их активность превышает активность наиболее активного компонента (табл. 1):

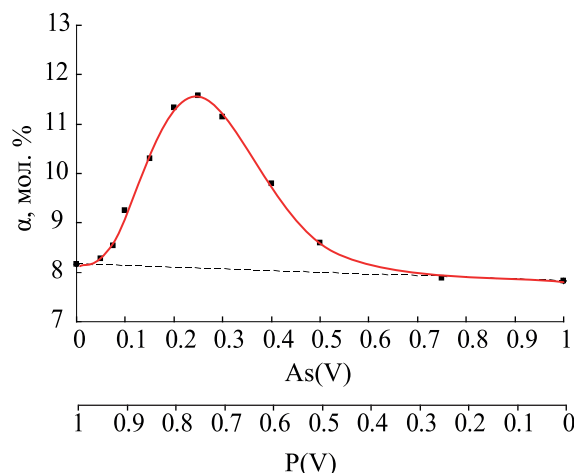
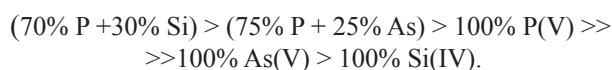


Рис. 1. Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения P(V):As(V). $V_{вф} = 4$ мл; $C(Na_2WO_4)_{вф} = 0.075$ М; $(C(H_3PO_4) + C(H_3AsO_4))_{вф} = 0.019$ М; $C(H_2O_2)_{вф} = 4.0$ М; pH = 1; $V_{оф} = 2$ мл; $C(C_3H_5Cl)_{оф} = 6.13$ М; $C(ЦПБ)_{оф} = 0.056$ М; $T = 50$ °C; $\tau = 1$ ч; $\omega = 1200$ об/мин.

На рис. 1 представлена зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения H_3PO_4 и H_3AsO_4 (образующейся *in situ* из Na_2HAsO_4 в кислой среде), т.е. от соотношения P : As.

Как видно из рис. 1, при эпексидировании аллилхлорида активность оксопероксокомплексов $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ и $Q_3[AsO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ практически одинакова. Однако, при частичной замене фосфора на мышьяк в каталитической системе наблюдается эффект синергизма. Максимальный выход эпихлоргидрина (pH = 1) соответствует системе (75% P + 25% As) (рис. 1), $k_S = 1.5$ (табл. 1).

На рис. 2 представлены зависимости выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах, содержащих 100% P (кривая 1) и (75% P + 25% As) (кривая 2). Оптимальное значение кислотности для обеих систем соответствует pH = 1.

На рис. 3 приведена зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения H_3PO_4 и H_2SiO_3 (образующейся *in situ* из Na_2SiO_3 в кислой среде), т.е. от соотношения P : Si. Как видно из рис. 3, полная замена P(V) на Si(IV) в каталитической системе приводит к потере активности катализатора. Однако при совместном присутствии P и Si наблюдается эффект синергизма. Наибольший выход эпихлоргидрина (pH = 1) соответствует системе (70% P + 30% Si) (рис. 3), $k_S = 2.4$ (табл. 1). Максимальные

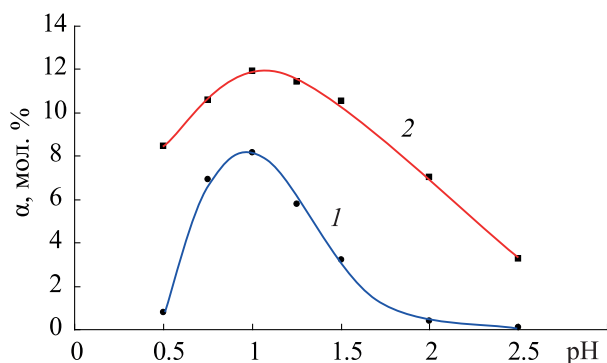


Рис. 2. Зависимость выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах с различным соотношением P(V):As(V): 1 – 100% P; 2 – (75% P + 25% As). $V_{\text{вф}} = 4$ мл; $C(\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{вф}} = 0.075$ М; $C(\text{H}_3\text{PO}_4) + C(\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{вф}} = 0.019$ М; $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вф}} = 4.0$ М; $V_{\text{оф}} = 2$ мл; $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_{\text{оф}} = 6.13$ М; $C(\text{ЦПБ})_{\text{оф}} = 0.056$ М; $T = 50$ °С; $\tau = 1$ ч; $\omega = 1200$ об/мин.

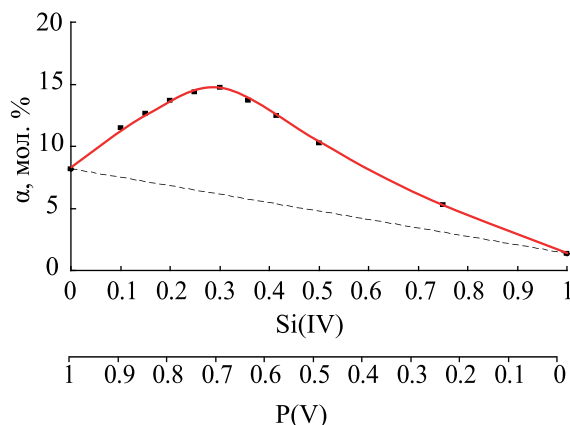


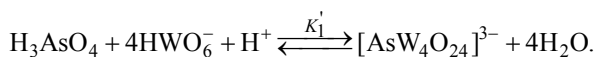
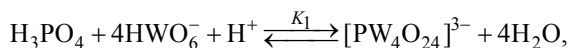
Рис. 3. Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения P(V) : Si(IV) в составе каталитической системы. $V_{\text{вф}} = 4$ мл, $C(\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{вф}} = 0.075$ М, $C(\text{H}_3\text{PO}_4) + C(\text{H}_3\text{SiO}_3)_{\text{вф}} = 0.019$ М, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вф}} = 4.0$ М, $V_{\text{оф}} = 2$ мл, $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_{\text{оф}} = 6.13$ М, $C(\text{ЦПБ})_{\text{оф}} = 0.056$ М, $T = 50$ °С, $\omega = 1200$ об/мин, pH = 1, $\tau = 1$ ч.

выходы эпоксида при варьировании pH водной фазы в системах, содержащих 100% P (кривая 1) и (70% P + 30% Si) (кривая 2), достигаются в области pH = 1 (рис. 4).

Таким образом, при эпексидировании аллилхлорида пероксидом водорода в присутствии вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений наибольшее значение k_s и выхода эпихлоргидрина наблюдаются для смесей (70% P + 30% Si) и (75% P + 25% As) при оптимальном значении pH = 1.

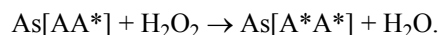
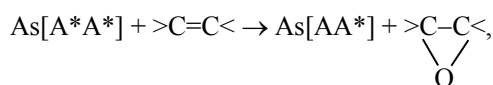
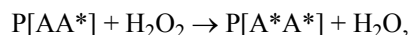
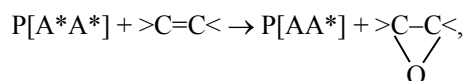
Рассмотрим предполагаемый механизм синергетического действия на примере каталитической системы, состоящей из смеси двух оксопероксогетерополисоединений $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ и $\text{Q}_3[\text{AsW}_4\text{O}_{24}]$.

Образование соответствующих оксопероксогетерополианионов можно представить следующими уравнениями [10]:



Обозначим димерный блок в $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ – $\text{P}[\text{A}^*\text{A}^*]$, димерный блок в $\text{Q}_3[\text{AsW}_4\text{O}_{24}]$ – $\text{As}[\text{A}^*\text{A}^*]$, где (*) – наличие $\mu\text{-O}_2$ -группы, которая после взаимодействия с субстратом превращается в оксогруппу.

Реакции взаимодействия димерных блоков с субстратом и их последовательного реокисления пероксидом водорода (при условии, что в димерном блоке реагирует только одна $\mu\text{-O}_2$ -группа) можно представить следующими уравнениями:



Как уже отмечалось, оксопероксогетерополисоединение $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ является более активным катализатором эпексидирования, чем $\text{Q}_3[\text{AsW}_4\text{O}_{24}]$ (табл. 1). Наиболее вероятно, что блок $\text{P}[\text{A}^*\text{A}^*]$ лучше взаимодействует с субстратом, чем блок $\text{As}[\text{A}^*\text{A}^*]$, но образуется *in situ* в меньших количествах.

Синергизм действия смеси оксопероксогетерополисоединений P и As может быть обусловлен появлением дополнительного каталитического цикла (см. схему).

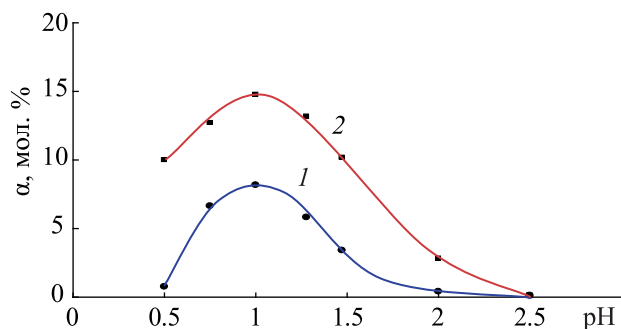


Рис. 4. Зависимость выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах с различным соотношением P(V) : Si(IV): 1 – 100% P; 2 – (70% P + 30% Si). $V_{\text{вф}} = 4$ мл; $C(\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{вф}} = 0.075$ М; $(C(\text{H}_3\text{PO}_4) + C(\text{H}_3\text{SiO}_3))_{\text{вф}} = 0.019$ М; $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{вф}} = 4.0$ М; $V_{\text{оф}} = 2$ мл; $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_{\text{оф}} = 6.13$ М; $C(\text{ЦПБ})_{\text{оф}} = 0.056$ М; $T = 50$ °С; $\tau = 1$ ч; $\omega = 1200$ об/мин.

Обмен монопероксвольфрамовых центров (А) на дипероксвольфрамовые центры (А*) (уравнение (2), схема) может осуществляться по диссоциативному механизму. При этом эффективность стадии эпексидирования обеспечивается за счет взаимодействия субстрата с блоками $\text{P}[\text{A}^*\text{A}^*]$, а эффективность обмена будет определяться тем, что менее реакционноспособные блоки $\text{As}[\text{A}^*\text{A}^*]$ образуются в системе в большем количестве.

Для системы P–As максимальная активность соответствует 25%-ному содержанию мышьяка (рис. 1), а для системы P–Si – 30%-ному содержанию кремния (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механизм синергетического действия оксопероксогетерополисоединений W и неметаллов (P, As, Si) в реакциях эпексидирования непредельных соединений может быть



Схема. Предполагаемый механизм синергетического действия для смеси $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ и $\text{Q}_3[\text{AsW}_4\text{O}_{24}]$.

обусловлен появлением дополнительных каталитических циклов, в которых за счет диссоциативного обмена оксопероксометаллоцентрами реализуется возможность взаимодействия с субстратом всех потенциально активных μ -пероксогрупп в составе наиболее активного катализатора $\text{Q}_3[\text{PO}_4\{\text{W}(\text{O})(\mu\text{-O}_2)(\text{O}_2)\}_4]$, а менее активный катализатор обеспечивает стадию реокисления.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Паничева Лариса Петровна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4977-3587>

Метелёва Галина Петровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7690-0609>

Агейкина Оксана Владимировна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4083-212X>

Паничев Сергей Александрович, д.п.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4386-2447>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зейналов С.Б., Кязимова Т.И., Шарифова С.К. Эпихлоргидрин. Баку: Изд-во “Элм”, 2000. 188 с.
2. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Ходжаев Г.Ж. Синтез и свойства новых неионогенных поверхностно-активных веществ на основе эпихлоргидрина, нафтенных спиртов и ортофосфорной кислоты // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 222–226. <https://doi.org/10.1134/S0028242119020047> [Budagova R.N., Zeinalov S.B., Khodzhaev G.K. The synthesis and properties of new nonionic surfactants based on epichlorohydrin, naphthenic alcohols, and orthophosphoric acid // Petroleum Chemistry. 2019, V. 59. № 2. P. 228–232. <https://doi.org/10.1134/S096554411902004X>]
3. Овчарова А.В. Разработка технологии получения эпихлоргидрина. Автореферат дисс. канд. хим. Наук. Специальность «Технология органических веществ». РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2012. 17 с.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс, 2016. 592 с.
5. Ma W., Chen C., Kong K., Dong Q., Li K., Yuan M., Li D., Hou Z. Peroxotantalate-based ionic liquid catalyzed epoxidation of allylic alcohols with hydrogen

- peroxide // Chemistry - A European J. 2017. V. 23. № 30. P. 7287–7296. <https://doi.org/10.1002/chem.201605661>
6. Shen Y., Jiang P., Wai P.T., Gu Q., Zhang W. Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 31–57. <https://doi.org/10.3390/catal9010031>
 7. Amini M., Haghdoust M.M., Bagherzadeh M. Monomeric and dimeric oxido-peroxido tungsten(VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 268. P. 83–100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.035>
 8. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А., Таланова М.Ю., Филиппова Т.Ю., Готов А.П. Использование ионных жидкостей в эпексидировании циклогексена пероксидом водорода // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 126–132. <https://doi.org/10.7868/S0028242113020147> [Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Runova E.A., Talanova M.Yu., Filippova T.Yu., Glotov A.P. Use of ionic liquids in cyclohexene epoxidation with hydrogen peroxide // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 110–116. <https://doi.org/10.1134/S096554411302014X>]
 9. Паничева Л.П., Метелёва Г.П., Агейкина О.В., Паничев С.А. Межфазный перенос органического субстрата в реакции эпексидирования аллилхлорида в двухфазных водно-органических системах // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 597–601. <https://doi.org/10.1134/5002824211850143> [Panicheva L.P., Meteleva G.P., Ageykina O.V., Panichev S.A. Phase transfer of the organic substrate in the epoxidation reaction of allyl chloride in two-phase aqueous-organic systems // Petrol. Chemistry. 2018, V. 58. № 10. P. 884–888. <https://doi.org/10.1134/50965544118100146>]
 10. Берлина О.В. Эпексидирование непредельных соединений пероксидом водорода в присутствии оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (W, Mo, V) и неметаллов (P, As, Si) в условиях межфазного катализа. Дисс. ... канд. хим. наук. Специальность «Органическая химия». Тюменский государственный университет. Тюмень, 2007. 135 с. (режим доступа: <https://dlib.rsl.ru>).
 11. Сировский Ф.С., Молчанов В.Н., Панова Н.В. Ингибирование и синергизм в межфазном катализе // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 714–735. [Sirovskii F.S., Mochalov V.N., Panova M.V. Inhibition and synergism in phase transfer catalysis // Russian Chem. Rev. 1991. V. 60. № 4. P. 345–357. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n04ABEH001081>]
 12. Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.R., Ricci M. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate⁽³⁻⁾ // J. Mol. Catal. 1985. V. 32. P. 107–110.
 13. Fantucci P., Lolli S., Venturello C. Ab initio MO-LCAO investigation of the structure and reactivity towards alkenes of model tungsten(VI) peroxocomplexes derived from the tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate (3⁻) complex, {PO₄[W(O)(O₂)₂]₄}³⁻ // J. Catal. 1997. V. 169. P. 228–239.
 14. Evtushok V.Yu., Ivanchikova I.D., Podyacheva O.Yu., Stonkus O.A., Suboch A.N., Chesalov Yu.A., Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A. Carbon nanotubes modified by venturello complex as highly efficient catalysts for alkene and thioethers oxidation with hydrogen peroxide // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 147–149. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00858>
 15. Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Rober F., Doremieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Bregeault J.M. ³¹P and ¹⁸³W NMR spectroscopic evidence for novel peroxo species in the “H₃[PW₁₂O₄₀]·yH₂O/H₂O₂” system. Synthesis and X-ray of tetrabutylammonium (μ-hydrogen phosphate)bis(μ-peroxo)bis(oxoperoxotungstate)(2-): A catalyst of olefin epoxidation in a biphasic medium // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 871–878.
 16. Dengel A.C., Griffith W.P., Parkin B.C. Studies on polyoxo- and polyperoxometalates. Part 1. Tetrameric heteropolyperoxotungstates and heteropolyperoxomolybdates // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 1833–1837.
 17. Рабинович В.А., Хавин В.А. Краткий химический справочник Л.: Химия, 1991. 432 с.