

Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений[†]

О.А.Холдеева, Н.Н.Трухан

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (3833) 30–9573

Обобщены опубликованные к настоящему времени данные по синтезу, физико-химическим и каталитическим свойствам мезопористых титан-силикатных материалов. Рассмотрена взаимосвязь между строением и каталитическими свойствами этих материалов в реакциях жидкофазного селективного окисления органических соединений пероксидами. Особое внимание уделено вопросам стабильности мезопористых титан-силикатных катализаторов и возможности их многократного использования.

Библиография — 264 ссылки.

Оглавление

I. Введение	460
II. Типы мезопористых титан-силикатов и их синтез	461
III. Физико-химические методы исследования мезопористых титан-силикатов	465
IV. Каталитические свойства	472
V. Заключение	480

I. Введение

Кислородсодержащие органические соединения являются важными продуктами и интермедиатами основного и тонкого органического синтеза.^{1–9} В современной химической промышленности примерно четверть основных химических продуктов получают с использованием каталитических окислительных процессов, причем доля этих процессов неуклонно растет.^{8,9} В то же время основным промышленным способом получения кислородсодержащих продуктов в тонком органическом синтезе до сих пор остается стехиометрическое «экологически грязное» окисление субстратов такими реагентами, как оксиды марганца и хрома, перманганаты и бихроматы, азотная кислота и др.^{7,10–17} При стехиометрическом окислении применяют большие количества дорогих и токсичных окислителей, поэтому неизбежно возникают проблемы, связанные с утилизацией токсичных отходов.

В последние 10 лет наметилась тенденция к замещению традиционных стехиометрических способов окисления каталитическими, которые гораздо более экологичны и экономичны. Наибольший интерес представляют каталитические

процессы, основанные на использовании экологически чистых окислителей — молекулярного кислорода или пероксида водорода.^{6–25} Содержание активного кислорода в H_2O_2 составляет 47%; единственным побочным продуктом, образующимся из H_2O_2 , является вода. Хотя стоимость пероксида водорода выше, чем кислорода (цена 100%-ного H_2O_2 составляет 0.7 долл. США за 1 кг),²⁵ в малотоннажных процессах тонкого органического синтеза использование H_2O_2 часто оказывается более предпочтительным. Во-первых, стоимость технологического оборудования для окисления пероксидом водорода в целом ниже, чем для окисления кислородом, так как процесс окисления кислородом, как правило, проводят при повышенных температурах и давлениях.^{7–10,26} Во-вторых, процессы, основанные на окислении водным раствором H_2O_2 , считаются менее опасными, чем те, в которых используется кислород при повышенных давлениях. Рассматриваются перспективы использования пероксида водорода в ряде крупнотоннажных процессов, таких как синтез капролактама (Sumitomo Chemical Co.) и окисление пропилена (BASF и Dow Chemical Co.).²⁵

В настоящее время для окисления в жидкой фазе в качестве катализаторов в основном применяют растворимые соли металлов или их комплексы.^{4–10,27} Однако гомогенные катализаторы селективного окисления, как правило, обладают высокой активностью и селективностью, но низкой продуктивностью, что вызвано деградацией каталитического центра в окислительной среде. Кроме того, существуют проблемы, связанные с отделением катализатора от продуктов реакции и его повторным использованием. Даже при

О.А.Холдеева. Кандидат химических наук, руководитель группы стереоселективного катализа ИК СО РАН. Телефон: (3833)30–9573, e-mail: khold@catalysis.nsk.su

Н.Н.Трухан. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же института (в настоящее время сотрудник концерна BASF). Телефон: +49(621)605–5298, e-mail: natalia.trukhan@basf.com
Область научных интересов авторов: катализ, селективное жидкофазное окисление, дизайн каталитических центров, экологически чистые процессы.

Дата поступления 19 мая 2005 г.

[†] Посвящается памяти В.Н.Романникова, инициировавшего в конце 1990-х годов в ИК СО РАН работы по синтезу и исследованию мезоструктурированных силикатных и металл-силикатных материалов.

проведении процесса окисления в двухфазной системе, когда исходный катализатор находится в водной фазе, а субстрат и продукты — в органической, нельзя полностью избежать загрязнения целевого продукта токсичными переходными металлами, поскольку в результате взаимодействия катализатора (или продуктов его деструкции) с органическими компонентами реакционной смеси (продуктами окисления или растворителем) образуются комплексные соединения, растворимые в органической фазе.

Проблема отделения катализатора от продуктов реакции может быть принципиально решена только путем использования гетерогенных катализаторов. Однако не секрет, что при осуществлении процессов окисления в жидкой фазе очень часто возникают трудности, связанные с вымыванием активного компонента из твердофазного катализатора, в результате чего процесс окисления реально протекает в объеме раствора и сохраняются описанные выше проблемы выделения и очистки продукта.^{10, 13, 16, 28–33} Таким образом, одной из главных задач современного жидкофазного окислительного катализа является создание твердофазных катализаторов, которые обладают высокой активностью и селективностью и в то же время устойчивы к воздействию реакционной среды. Один из возможных путей решения этой задачи — введение ионов переходных металлов или их комплексов в каркас или полости (каналы) организованных микро- или мезопористых материалов, т.е. конструирование так называемых окислительно-восстановительных молекулярных сит, в которых активные центры находятся в изолированном состоянии и гомогенно распределены в твердой матрице.^{7–10, 13, 16, 28, 29, 34–37}

Настоящий переворот в жидкофазном окислительном катализе произвела итальянская компания Enichem, разработавшая в середине 1980-х годов мезопористый титан-силикатный катализатор TS-1.³⁸ Он имеет кристаллическую структуру силиката ZSM-5 (структура MFI), в которой часть атомов кремния изоморфно замещена ионами титана(IV). Данная структура характеризуется трехмерной системой каналов с диаметром 5.3–5.6 Å. Вслед за TS-1 был синтезирован мезопористый титан-силикатный катализатор TS-2 (ZSM-11, структура MEL, 5.3–5.4 Å).^{39, 40} В настоящий момент TS-1 является лучшим гетерогенным катализатором реакций жидкофазного окисления органических соединений различных классов водным пероксидом водорода (схема 1).^{41–49} Процесс окисления фенола пероксидом водорода на TS-1 нашел практическое воплощение в 1987 г.; с его помощью производится около 10 000 т гидрохинона и пирокатехина в год.^{41, 45} Главным недостатком мезопористых титан-силикатов является малый размер пор, что делает

невозможным их использование в реакциях, включающих превращения крупных молекул. Так, система TS-1–H₂O₂ является эффективным окислителем только для субстратов с кинетическим диаметром < 6 Å (неразветвленные алканы и олефины, фенол и др.).^{41–45} Проблема селективного каталитического окисления больших органических молекул пока остается нерешенной.

За последние годы синтезировано несколько титаносодержащих цеолитов и неупорядоченных титан-силикатов с большим размером пор, чем в TS-1: Ti-Beta (6.4 × 7.6 Å),^{50, 51} Ti-APSO-5 (7.3 × 7.3 Å),⁵² Ti-MOR (6.7 × 7.0 Å),^{53, 54} ITQ-7 (6.1 × 6.5 Å),⁵⁵ Ti-MWW (7.1 × 18.2 Å),^{56–59} Ti-DMSI (11.2 Å)⁶⁰ и др. С использованием этих материалов удалось окислить некоторые циклические алкены и алканы (циклогексен, циклооктен, норборнен, метилциклогексан и др.) и непредельные спирты,^{50–56, 59–67} которые не окислялись в присутствии TS-1. Однако проблему окисления более крупных молекул данные катализаторы не решают; более того, многие из них разрушаются под действием водного раствора пероксида водорода.^{28, 29, 31, 68}

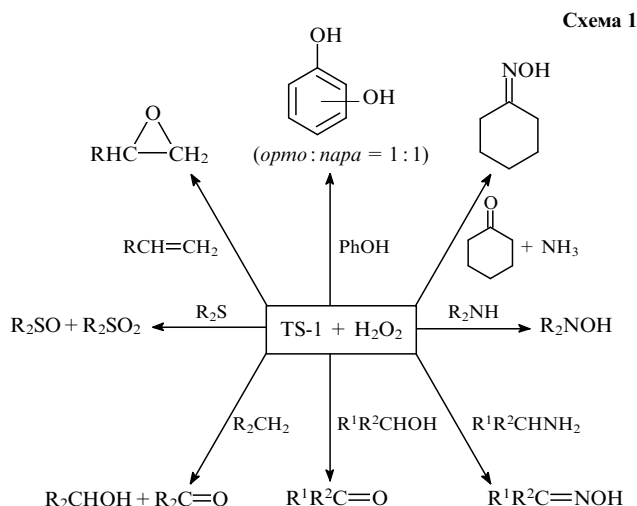
В последнее десятилетие в мире стремительно растет число работ по синтезу, исследованию и применению в окислительном катализе новых материалов — мезопористых силикатов, содержащих ионы различных переходных металлов, в том числе титана.^{32, 45, 69–91} Удельная поверхность таких материалов достигает 1000 м²·г^{–1} и более. В условиях жидкофазного катализа в поры этих материалов, в отличие от мезопористых материалов, могут свободно проникать крупные органические молекулы. Разработка таких материалов стоит на первом месте в ряду стратегических задач тонкого органического синтеза, ориентированного на использование водного пероксида водорода.¹⁶

Синтезу и исследованию свойств мезопористых металл-силикатов помимо многочисленных оригинальных работ посвящен ряд обзоров^{32, 33, 45, 74, 76–79, 81–85, 90, 91}. Первые из них были опубликованы в 1996 г.^{74, 76} В том же году вышел большой обзор Нотари,⁴⁵ посвященный мезопористым титан-силикатам, в котором также были обобщены имевшиеся на тот момент немногочисленные данные, касающиеся мезопористых титан-силикатных материалов. В 1997 г. были опубликованы два обзора Корма,^{77, 78} посвященные синтезу мезопористых молекулярных сит (в том числе металл-силикатных) и их применению в катализе, а также обзор Шнейдера и Бейкера⁸¹, в котором рассматривались смешанные оксиды (аэрогели) титана и кремния.

В настоящей работе мы попытались обобщить и проанализировать имеющиеся на данный момент (начало 2005 г.) достижения в области синтеза мезопористых титан-силикатов (как структурно организованных, так и аморфных), результаты исследования их физико-химических свойств, а также рассмотреть применение данных материалов в качестве катализаторов жидкофазного селективного окисления органических соединений. Большое внимание уделено взаимосвязям между физико-химическими характеристиками мезопористых титан-силикатов и их каталитическими свойствами, а также вопросам их устойчивости и возможности многократного использования.

II. Типы мезопористых титан-силикатов и их синтез

Существует два принципиально различных типа мезопористых металл-силикатных материалов (в том числе титан-силикатных): упорядоченные и неупорядоченные. К первому типу относятся различные мезоструктурированные материалы (MMM, MCM-41, MCM-48, HMS, FSM-16, SBA-15 и др.), которые часто называют мезопористыми молекулярными ситами (рис. 1, а), ко второму — аморфные смешанные



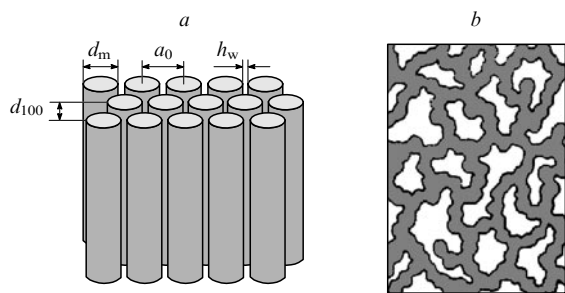


Рис. 1. Схематическое изображение структуры мезоструктурированных материалов (*a*), имеющих гексагональную упаковку мезопор (каналов), и аэрогеля (*b*).

a_0 — параметр элементарной ячейки, d_m — диаметр мезопор, h_w — толщина силикатной стенки ($h_w = a_0 - d_m$), d_{100} — межплоскостное расстояние.

оксиды (аэрогели и ксерогели) (рис. 1, *b*). Титан можно либо вводить непосредственно в структуру силикатной пористой матрицы в процессе ее синтеза,^{41, 66–77} либо наносить на поверхность предварительно полученных матриц с помощью так называемого пост-синтеза, заключающегося в обработке мезопористого силиката солями или комплексами титана, например TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$, $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_6(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OPh})_6(\text{OEt})_6]$ и др.^{7, 28, 92–99}

1. Мезоструктурированные титан-силикатные материалы

Мезоструктурированные силикаты известны с начала 1990-х годов.^{100, 101} Они представляют собой высокоорганизованные системы, формирование структуры которых происходит в процессе гидротермального синтеза с участием неорганических компонентов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).^{70–78, 82, 83, 86–91} Мезопоры, возникающие в таких материалах после удаления ПАВ путем прокаливании или экстракции, имеют калиброванный размер в нанометровом диапазоне (обычно от 20 до 200 Å) и образуют каналы. Упаковка мезопор может быть гексагональной (MCM-41, HMS, MMM, FSM-16, SBA-15) (см. рис. 1, *a*), кубической (MCM-48, SBA-1) или ламинарной (MCM-50) в зависимости от соотношения ПАВ:Si и условий гидротермального синтеза.^{74–77, 83} Силикатная стенка, разделяющая каналы мезопор, рентгеноаморфна, однако структура таких материалов характеризуется дальним порядком,[‡] обусловленным организованным расположением полых каналов. Специфическое строение этих материалов нашло отражение в терминах «мезофазный» и «мезоструктурированный», которые означают наличие структуры дальнего порядка (в диапазоне от 1 до 1000 нм) и отсутствие структуры ближнего порядка (на атомном уровне), что принципиально отличает их от цеолитов, имеющих структуру как ближнего, так и дальнего порядка.

Мезопористые мезофазные металл-силикаты (в частности, титан-силикаты) получают, как правило, посредством гидротермального синтеза, в ходе которого происходит кристаллизация геля, содержащего источник структурного элемента (соединение Si), структуроопределяющий агент (ПАВ) и соединение переходного металла. Кристаллизацию

часто проводят при повышенных давлениях и температурах (25–200°C). Время кристаллизации может варьироваться от нескольких часов до нескольких недель.

Первая информация о получении упорядоченного мезопористого титан-силикатного материала Ti-MCM-41 появилась в 1994 г.⁶⁹ В последующие годы были разработаны методы синтеза целого ряда мезоструктурированных титан-силикатных материалов (Ti-MCM-41,^{69, 70, 72, 77} Ti-MCM-48,^{95, 102, 103} Ti-HMS,^{73, 87, 104} Ti-MMM,^{88, 105, 106} KIT-1,⁹³ Ti-TUD-1,¹⁰⁷ Ti-MSU-1,¹⁰⁸ Ti-FSM-16,¹⁰⁹ Ti-SBA-15,^{95, 96, 99, 110–113} Ti,Al-SBA-15,¹¹⁴ Ti-SBA-1,¹¹⁵ Ti-MMM-2¹¹⁶ и др.). Основные типы мезоструктурированных титан-силикатных материалов представлены в табл. 1.

Ключевым фактором, определяющим формирование той или иной структуры мезофазных материалов, является тип взаимодействия между неорганическим компонентом (I) и ПАВ (S). Известны следующие типы взаимодействий: электростатическое (S^+I^- или S^-I^+),^{76, 77, 82, 83, 88, 104} электростатическое опосредованное ($\text{S}^+\text{A}^-\text{I}^+$ или $\text{S}^-\text{K}^+\text{I}^-$, где A^- и K^+ — дополнительные анион и катион соответственно),^{104, 117, 118} а также взаимодействия, включающие образование водородной ($\text{S}^0\cdots\text{I}^0$)^{73, 87, 104, 108} и ковалентной (S^0-I^0)¹¹⁹ связей.

Синтез силикатных и металл-силикатных мезоструктурированных материалов (MCM-41, MCM-48, MMM и др.), при котором создаются условия для электростатического взаимодействия катионов ПАВ (S^+) и полисиликатных анионов (I^-), т.е. реализуется реакционный путь S^+I^- , проводят в щелочных средах.^{69, 70, 77, 88, 102–106} Именно таким способом исследовательской группой компании Mobil в 1992 г. были получены первые мезоструктурированные силикаты структурного типа MCM-41.^{100, 101}

В качестве ПАВ обычно используют галогениды или гидроксиды алкилтриметиламмония общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NX}$ ($n = 12–18$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$). Значение n определяет диаметр образующихся мезопор. Наиболее часто используют триметилцетиламмонийбромид $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; в этом случае диаметр образующихся мезопор равен 3–4 нм. При синтезе по реакционному пути S^+I^- по крайней мере часть атомов кислорода образующейся неорганической стенки материала имеет отрицательный заряд. В отличие от электронейтральных SiOH-групп заряженные SiO⁻-группы не могут участвовать в образовании прочных силоксановых связей Si–O–Si при конденсации в процессе гидротермальной обработки, что является причиной возникновения разрывов в силикатных стенках и низкой гидролитической устойчивости получаемых материалов.^{88, 120} Из-за низкой гидролитической стабильности происходит разрушение структуры катализатора в ходе жидкофазного окисления, что приводит к потере его активности.^{88, 106, 121–126} Попытки дополнительно стабилизировать структуру материалов типа MCM-41 с помощью различных химических приемов (в частности, путем добавления в реакционную среду в процессе синтеза водорастворимых органических и неорганических солей) часто приводили к нарушению мезоструктуры и образованию разупорядоченного материала (см., например, работы^{127, 128}).

Известны способы повышения термо- и гидростабильности MCM-41 путем реструктуризации силиката в ходе дополнительной гидротермальной обработки исходного материала водой.^{129, 130} При этом, однако, существенно увеличивается толщина силикатной стенки (h_w), что неприемлемо для металл-силикатных катализаторов, поскольку при этом часть активных центров может оказаться внутри стенки и стать недоступной для реагентов (см. раздел III). Повысить устойчивость силикатной стенки к воздействию реакционной (водной) среды можно также путем силилирования поверхности гидрофобными реагентами, такими как $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$,

[‡] Дальний порядок надежно регистрируется методом рентгеновской дифракции в области малых углов (менее 6–8 брегговских градусов), а также методом электронной микроскопии высокого разрешения и адсорбционными методами (см. раздел III).

Таблица 1. Основные типы мезопористых мезоструктурированных титан-силикатных материалов.

Материал	ПАВ	Тип ячейки	Диаметр мезопор, нм	Толщина стенки, нм	Ссылки
Ti-MCM-41	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NOH$ или $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	Гексагональная	2.9–3.5	1.0–1.5	69, 72, 104
Ti-MMM	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	»	3.4–3.8	0.8–1.0	88, 106
Ti-MMM-2	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	»	3.2	1.0	116
Ti-MCM-48	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	Кубическая	2.3	—	102, 103
Ti-HMS	$C_{12}H_{25}NH_2$	Гексагональная	2.7	1.9	73, 87, 104
Ti-SBA-1	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	Кубическая	2.0	—	115
Ti-SBA-15	$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (см. ^a)	Гексагональная	10.6–10.9	1.6–2.0	110
Ti-MSU-1	$C_{11}H_{23}O(CH_2CH_2O)_{12}H$	»	3.0	—	108
Ti-TUD-1	$(C_2H_5O)_3N$	См. ^b	4.5–5.7	2.5–4.0	107

^a Триблок-сополимер полиэтиленоксид–полипропиленоксид–полиэтиленоксид (Pluronic P123). ^b Трехмерная разупорядоченная структура мезопор близкого размера.

$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ и др.,^{131–138} а также путем введения в структуру силикатной стенки некоторых допантов, например алюминия.⁸⁸ Увеличения гидрофобности поверхности Ti-MCM-41 удалось добиться и в результате удаления темплата путем экстракции в сверхкритических условиях ($CO_2 + MeOH$).¹³⁹ Недавно с использованием двух видов ПАВ — гидроксида тетраметиламмония на первой стадии и бромид триметилцетиламммония на второй — был синтезирован мезомезопористый титан-силикат Ti-MMM-1, в котором фаза TS-1 сочетается с фазой Ti-MCM-41.¹⁴⁰

Формирование силикатных мезопористых материалов типа HMS происходит при pH, близких к 7, в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия электронейтральных ПАВ (как правило, аминов) и незаряженных силикатных частиц (тип взаимодействия $S^0 \cdots I^0$).^{73, 80, 87, 104, 141} Синтез Ti-HMS обычно проводят при комнатной температуре.^{73, 87, 104} Толщина силикатной стенки в таких материалах (и соответственно, их прочность) больше, чем в материалах, синтезированных по реакционному пути S^+I^- . Малый размер частиц материалов типа HMS способствует появлению так называемой «текстурной мезопористости».⁷³ Следует, однако, заметить, что уровень структурной организованности таких материалов достаточно низок.^{74, 104, 105}

Недавно были описаны способы получения мезопористых силикатных материалов по реакционному пути $S^0 \cdots I^0$ с использованием в качестве неионогенных ПАВ кислородсодержащих полимеров на основе полиэтиленоксида (PEO).^{108, 142} Эти ПАВ существенно дешевле ионогенных алкиламмонийных солей и неионогенных алкиламинов и, кроме того, нетоксичны. Мезопористый титан-силикат Ti-MSU-1 был получен путем добавления тетраэтилокси-силката (TEOS) к раствору амфифильного ПАВ Tergitol 15-S-12 ($C_{11-15}H_{23-31}O(CH_2CH_2O)_{12}H$), содержащему 5% Ti.¹⁰⁸ Катализатор Ti-MSU-1 имеет разупорядоченную, близкую к гексагональной, систему мезопор со средним диаметром 3.0 нм. Другой способ получения Ti-MSU-1 включает приготовление водного раствора силиката натрия при pH > 9 и смешение этого раствора с кислым водным раствором неионогенного ПАВ — амфифильного блочного сополимера типа A_nB_m (A — гидрофильный, B — гидрофобный фрагменты).⁸ В образовавшуюся смесь (с pH от 4 до 10) добавляют гетероэлемент. Получаемые по этому способу материалы характеризуются разупорядоченной структурой мезопор близкого размера (диаметр от 1.5 до 30 нм в зависимости от природы ПАВ) с толщиной стенки между сосед-

ними порами > 0.5 нм и удельной поверхностью 300–1400 м²·г^{–1}. Такие материалы термостабильны, однако об их гидростабильности пока ничего не сообщалось.

Силикатные мезопористые мезоструктурированные материалы SBA-3 и SBA-15 формируются в сильноокислых средах при pH ≤ 1.5^{75, 104, 118, 143–146} по реакционному пути S^+A-I^+ через электростатическое взаимодействие катионов ПАВ и электронейтральных частиц диоксида кремния с частично протонированными поверхностными силанольными группами (схематично I^+ можно представить как $H_2O^+Si(OH)_3$), опосредованное через дополнительно введенные анионы ($A^- = Cl^-$ и др.). В качестве ПАВ используют алкиламмонийные соли,^{75, 104, 118} олигомерные алкилполиэтиленоксиды общей формулы $C_nH_{2n+1}(EO)_mH$ ($n = 12–18$, $m = 2–25$) и блок-сополимеры олигомерных полиалкиленоксидов $(EO)_m(PO)_p(EO)_q$ ($0 < n < 100$, $5 < m < 150$, $0 \leq p < 100$).^{118, 142–147} Достижимый при этом уровень организованности мезоструктуры и степень управляемости ее свойствами являются примерно такими же, как в системах, сформированных по реакционному пути S^+I^- . Гидростабильность таких материалов очень высока,^{86, 142–146} поскольку частицы диоксида кремния, участвующие в формировании мезоструктуры, не содержат в своем составе ионизированных атомов кислорода, препятствующих полной поликонденсации силоксановых звеньев в силикатной стенке.

Таким образом, согласно имеющимся в литературе данным, устойчивая к воздействию воды силикатная стенка мезопористого мезофазного материала может формироваться только в сильноокислой среде. Однако возможность введения катионов металлов (Ti, Al, V и др.) в силикатную матрицу в таких средах является проблематичной.^{86, 95, 104, 113} Так, алюминий практически не фиксируется в силикатной стенке, он присутствует преимущественно в растворимой форме и легко вымывается.⁸⁶ Для синтеза Ti-MCM-41,¹⁰⁴ Ti-SBA-15¹¹³ и Ti-SBA-1¹¹⁵ в сильноокислых средах используют большой избыток титана, поскольку, вследствие его высокой растворимости при данном pH, введение металла в силикатную стенку затруднено.¹⁰⁴ Преодолеть эту трудность можно только путем увеличения pH до таких значений, при которых ионы переходных металлов (допантов) в значительной степени гидролизуются. В большинстве случаев это достигается при pH от 2.5 до 4.

Первая попытка ввести титан в силикатную матрицу при pH 2.6–3.2 была предпринята в начале 2000 г. при синтезе Ti-SBA-15 с использованием $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ в качестве ПАВ.¹¹⁰ Применяя данный подход, недавно удалось получить новый мезопористый мезофазный материал Ti-MMM-2 (ПАВ — $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), обладающий одновременно термостабильностью и устойчивостью к вымыванию

§ В качестве неионогенного ПАВ чаще всего используют блок-сополимеры полиэтиленоксид–полипропиленоксид–полиэтиленоксид, например $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ или $(EO)_{20}(PO)_{30}(EO)_{20}$.

активного компонента (титана).^{116, 148} Структуру Ti-MMM-2 формируют в два этапа. На первом этапе готовят смесь, содержащую положительно заряженные гидроксокомплексы кремния, соединения титана и ПАВ, поддерживая pH в диапазоне 0.5–1.5. На втором этапе добавляют порцию щелочного раствора силиката натрия, так чтобы pH реакционной смеси поддерживался на уровне от 2.5 до 7.0. После этого смесь подвергают гидротермальной обработке.

Недавно появились сообщения о создании комбинированного гидротермального метода синтеза Ti-SBA-15 с использованием микроволнового излучения,¹¹¹ а также негидротермального микроволнового метода.^{149, 150} Чаще всего титан наносят на поверхность предварительно синтезированного силиката SBA-15 в процессе пост-синтеза.^{95, 96, 99, 111, 112}

В большинстве опубликованных работ в качестве источника кремния использовали дорогостоящий тетраэтилокси-силикат. В последние годы появились сообщения о применении существенно более дешевых и доступных источников кремния — водорастворимых неорганических силикатов $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и Na_2SiO_3 ,^{106, 110, 116, 142, 144, 145} а также «жидкого стекла» (28–30% SiO_2 , 9–10% Na_2O).¹²¹ Кроме них применяют H_2SiF_6 (см.¹⁵¹) и коллоидный SiO_2 .^{121, 130} Источниками титана чаще всего являются алкоксиды титана — $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ и др. Гидролиз органических производных титана необходимо строго контролировать для предотвращения их полимеризации.^{152, 153}

В последние годы появились сообщения об использовании в синтезе мезопористых мезофазных титан-силикатов неорганических соединений титана — TiCl_3 ,¹¹³ TiCl_4 , $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$,¹⁵⁴ $(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$,¹⁵⁵ $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.^{110, 116, 148, 154} Однако во всех случаях, за исключением случаев применения $(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$ для синтеза Ti-MCM-41¹⁵⁵ и системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ для синтеза Ti-MMM-2,¹¹⁶ наблюдалось частичное образование олигомеризованных частиц оксида титана. Добавление комплексообразователя (H_2O_2 , ацетилацетона, полиспиртов, аминокислот и др.) часто позволяет снизить скорость гидролиза и, соответственно, уменьшить нежелательную полимеризацию соединений титана.^{107, 113, 145, 153} Этот прием помогает также повысить содержание титана в силикатной матрице вплоть до отношения $\text{Si} : \text{Ti} = 1.9$.¹⁵³ Имеются данные о приготовлении Ti-MCM-41 с использованием структурообразующего элемента, содержащего одновременно кремний и титан, а именно сополимера диэтоксисилоксана и диэтилтитаната $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiO}]_n[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{TiO}]_m$.¹³¹

Вопрос о механизме образования мезопористых мезоструктурированных силикатов до сих пор является предметом многочисленных дискуссий.^{74, 76, 77, 82, 83, 88–90, 101} Одним из первых был предложен механизм «жидкостно-кристаллического упорядочения».¹⁰¹ Согласно этому механизму, молекулы ПАВ самоорганизуются сначала в сферические мицеллы, а затем в цилиндры. Последние, в свою очередь, упорядочиваются, образуя гексагональную упаковку. Полученные «жидкие кристаллы» покрываются оболочкой из неорганических частиц.

Другие авторы¹⁵⁶ считают, что образования фазы из «жидких кристаллов» не происходит. Упорядоченные в виде цилиндров ПАВ взаимодействуют с неорганическими частицами, что приводит к возникновению морфологического слоя вокруг внешней поверхности мицелл, и только потом происходит упорядочение полученных цилиндров с образованием гексагональной упаковки.

Однако большинство авторов склоняется в пользу кооперативного механизма, согласно которому электростатические взаимодействия между неорганическими ионами и ПАВ играют ключевую роль и определяют морфологию получаемой мезоструктуры.¹⁵⁷ Данный механизм схематично пред-

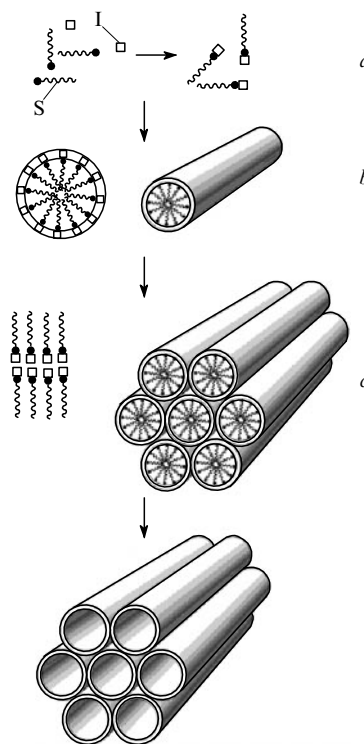


Рис. 2. Схема кооперативного механизма образования мезоструктурированных силикатов.

a–c — см. в тексте.

ставлен на рис. 2. На первой стадии (рис. 2,a) за счет электростатических взаимодействий происходит образование ионных пар между неорганическими частицами и молекулами ПАВ. На второй стадии (рис. 2,b) ионные пары самоорганизуются в мицеллы-цилиндры. В зависимости от условий цилиндры упорядочиваются, образуя гексагональную (рис. 2,c) или кубическую упаковку, или возникает ламинарная структура. На последней стадии происходит конденсация неорганических частиц, приводящая к формированию прочной структуры.

Существует также предположение, что неорганические силикатные частицы организуются в слои, между которыми располагаются ряды цилиндрических мицелл из ПАВ.¹⁵⁸ В результате старения слои складываются и сшиваются вокруг мицелл, создавая таким образом гексагональную упаковку. Высказывалось предположение, что при синтезе MCM-41 первоначально образуются слои из ПАВ и силикатных неорганических частиц.¹⁵⁹ В ходе полимеризации силикатных частиц происходит перераспределение плотности заряда, в результате чего слои искривляются и ламинарная мезоструктура превращается в гексагональную. Однако подробное рассмотрение существующих представлений о механизмах формирования мезоструктур не входит в задачи данного обзора.

2. Аморфные мезопористые смешанные оксиды $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$

Другим важным классом мезопористых титан-силикатных материалов являются аморфные смешанные оксиды $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (аэрогели и ксерогели).^{81, 84, 85, 160–172} Структурно аэрогели и ксерогели представляют собой длинные цепочки, состоящие из первичных частиц (глобул) кремнезема, которые имеют небольшое число точек соприкосновения (см. рис. 1,b).¹⁷³ Аэрогели характеризуются средним размером

пор $> 100 \text{ \AA}$, а ксерогели — $5\text{--}20 \text{ \AA}$. Удельная поверхность ксерогелей составляет $300\text{--}700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Аэрогели обладают большей удельной поверхностью ($> 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и одновременно очень высокой пористостью (объем мезопор может достигать $3\text{--}3.5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Смешанные оксиды $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ получают методом золь–гель-технологии,^{81, 173–175} который включает пять основных этапов: 1) гидролиз алкоксидов кремния и титана, 2) поликонденсация алкоксидов и рост частиц золя, 3) агрегация золя в сетку алкогеля, 4) старение геля и 5) сушка. Существенные различия в скоростях гидролиза алкоксидов кремния и титана создают определенные трудности при получении материалов с гомогенным распределением ионов титана в кремниевой золь–гель-матрице. Эти трудности можно преодолеть, используя предварительно гидролизованый TEOS^{84, 160, 161, 171} или более активный в отношении гидролиза тетраметилортосиликат (TMOS), а также модифицируя тетраизопропоксид титана пероксидами и хелатными добавками, такими как ацетилацетон, циклогексан-1,4-диол и др.^{164, 165, 167–171, 176}

Аэрогели получают сушкой алкогелей в условиях постепенного увеличения температуры и давления растворителя до сверхкритических значений. При этом удается добиться исчезновения межфазных границ раздела «жидкость–пар» и ослабления связанного с ними давления в капиллярах, которое при сушке в обычных условиях достигает в узких порах величины, эквивалентной нескольким сотням атмосфер, и приводит к уменьшению в несколько раз исходного объема геля. Различают высокотемпературную и низкотемпературную сверхкритическую сушку.^{81, 163, 167} В первом случае в качестве растворителя используют спирты, во втором — CO_2 . Сушка в сверхкритических условиях позволяет избежать значительного изменения структуры исходного алкогеля. Ксерогели получают путем обычной термической сушки алкогелей.

До 1980-х годов смешанные оксиды $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ получали с использованием либо кислотного, либо основного катализа. При использовании основного катализатора образуется гель, состоящий из больших частиц с крупными порами между ними, в то время как при применении кислотного катализатора формируются гели тонкой структуры, состоящие из малых частиц с узкими порами. Такая структура является очень хрупкой и в существенной степени разрушается даже при сушке в сверхкритическом CO_2 . В результате объем пор аэрогелей, полученных с использованием кислотного катализатора, как правило, не превышает $1 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹⁶⁸).

В 1982 г. был предложен элегантный способ контроля структуры синтезируемых силикагелей, основанный на применении двухстадийной золь–гель-процедуры, когда на первой стадии (частичный гидролиз и конденсация) используется кислотный катализатор, а на второй стадии (поликонденсация) — основной катализатор (амин).¹⁷⁷ Такая схема синтеза обеспечивает возможность более строгого контроля структуры образующегося геля. На первой стадии можно эффективно регулировать молекулярно-массовое распределение олигомеров алкоксидов и получать различные формы частиц (от активных мономеров до практически полностью сконденсированных коллоидных частиц), а на второй стадии — управлять дальнейшим ростом образовавшихся частиц и процессом гелеобразования. Использование основного катализатора способствует более эффективной поликонденсации и позволяет повысить как прочность образующегося материала, так и его пористость. Данная методика была успешно применена для синтеза смешанных аэрогелей $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ и позволила получить материалы с объемом пор около $2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{178, 179}). Недавно было установлено,^{126, 180, 181} что частичная или полная замена тра-

диционных алкоксидов кремния на более дешевый и доступный реагент — этилсиликат-40 (ES-40, коммерческая форма этоксиполисилоксана) — позволяет получать аэрогели $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с объемом пор до $3 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Кислотный гидролиз ES-40 приводит к образованию низкомолекулярного полисиликатного гидроксида.¹⁷⁴

Существенным недостатком смешанных оксидов (в первую очередь аэрогелей) является разрушение их пористой структуры под действием полярного растворителя (особенно воды). В ряде работ было показано, что гидрофобизация поверхности аэрогелей или введение в процессе золь–гель-синтеза гидрофобных добавок зачастую позволяет повысить их активность и устойчивость к воздействию реакционной среды.^{182–187} Разрабатываются методы получения композитных мезопористых материалов, в которых предварительно синтезированный TS-1 служит одним из компонентов, используемых в последующей стадии золь–гель-синтеза.¹⁸⁸

III. Физико-химические методы исследования мезопористых титан-силикатов

1. Рентгеновская дифракция

Метод рентгеновской дифракции незаменим при изучении термогидростабильности мезоструктурированных титан-силикатов.^{88, 110, 116, 121, 125} На рентгенограммах мезоструктурированных материалов Ti-MCM-41, Ti-MMM, Ti-HMS, Ti-SBA-15 с гексагональной упаковкой цилиндрических (или гексагональных) мезопор имеются интенсивный пик (100) и три более слабых пика: (110), (200) и (210).^{72, 77, 83, 86, 87} Эти рефлексы характеризуют гексагональную ячейку с размером $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Ввиду высокой организованности структуры мезопористых мезофазных материалов параметр решетки a_0 является постоянным. Для рассматриваемых мезоструктурированных систем это означает, что пики на их рентгенограммах должны быть узкими с шириной на полувысоте ($w_{h/2}$), равной $(0.07\text{--}0.09)^\circ 2\theta$, что близко к экспериментальной погрешности. Было установлено, что Ti-MMM обладает более упорядоченной структурой, чем описанные в литературе Ti-MCM-41 и Ti-HMS.^{104–106} Пики на рентгенограммах Ti-MMM существенно уже и имеют симметричную форму с $w_{h/2} = (0.08\text{--}0.18)^\circ 2\theta$. Согласно литературным данным, пик (100) у Ti-MCM-41 имеет $w_{h/2} = (0.40\text{--}0.70)^\circ 2\theta$, а у Ti-HMS $w_{h/2} > 0.50^\circ 2\theta$; на рентгенограммах Ti-HMS присутствуют также очень слабо выраженные пики (110), (200) и (210) (рис. 3).^{75, 104}

Было показано, что параметр элементарной ячейки прокаленных упорядоченных титан-силикатов (TS-1, Ti-ZSM-48, Ti-MCM-41, Ti-HMS) линейно возрастает с увеличением содержания титана (до 2–2.5%).^{35, 45, 87, 104} Этот факт можно интерпретировать как результат изоморфного замещения кремния титаном: поскольку ионный радиус титана больше, чем кремния, замена Si на Ti должна приводить к увеличению параметра элементарной ячейки. Используя это наблюдение, авторы работы¹⁸⁹ установили, что максимальное количество титана, которое можно ввести в решетку силикатной матрицы TS-1, составляет 2.5 вес.%. Дальнейшее увеличение содержания титана не сопровождается расширением решетки, что свидетельствует о появлении в TS-1 внеструктурного титана. При содержании титана в Ti-MMM и Ti-MCM-41 выше 3 вес.% наблюдается, как правило, значительная потеря упорядоченности их структур, что проявляется в уширении пиков на рентгенограммах;^{88, 105, 190} однако параметр решетки a_0 при этом существенно не изменяется.¹²⁵

Разработанный недавно метод структурного моделирования, основанный на анализе интенсивностей рентгено-

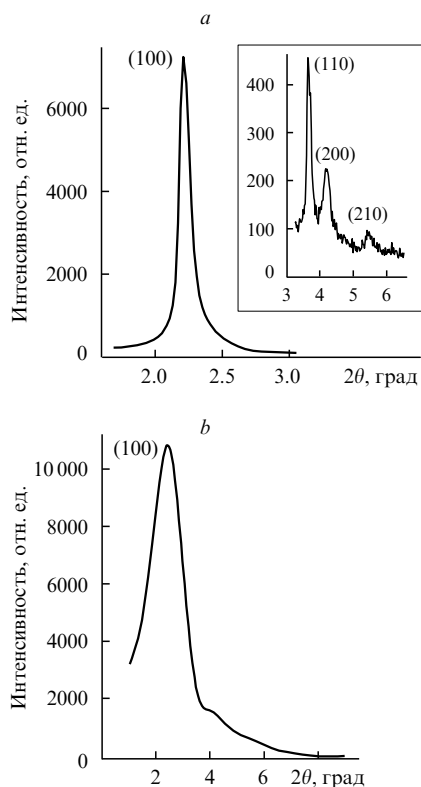


Рис. 3. Рентгенограммы мезоструктурированных титан-силикатов Ti-MMM (a) и Ti-HMS (b).^{104, 105}

графических рефлексов, позволил построить карты распределения электронной плотности для ряда гексагональных мезоструктурированных материалов и дать ответы на важные вопросы о форме мезопор, толщине и электронной структуре неорганической стенки, а также о зависимости этой структуры от химического состава материала.^{88, 120, 191}

Смешанные оксиды $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ являются рентгеноаморфными в силу отсутствия структуры как ближнего, так и дальнего порядка.

2. Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные параметры (удельную поверхность (A_m), удельный объем (V_m) и средний диаметр (d_m)) мезопор титан-силикатных мезопористых материалов определяют методом низкотемпературной (77 K) адсорбции N_2 . Цилиндрическая форма мезопор в титан-силикатах Ti-MCM-41, Ti-MMM, Ti-HMS, Ti-SBA-15 задает характерный вид изотермы адсорбции,^{73, 74, 77, 83, 192} которую относят к типу IV по номенклатуре IUPAC (рис. 4). При отсутствии разброса мезопор по величине диаметра диапазон давлений $\Delta(P/P_0)$, в пределах которого происходит капиллярная конденсация азота при адсорбции, должен быть очень небольшим (0.06–0.08). Именно такие малые величины $\Delta(P/P_0)$ характерны для материалов Ti-MMM (рис. 4, a), что подтверждает их высокую упорядоченность по сравнению, например, с Ti-HMS, для которых $\Delta(P/P_0) > 0.2$ (рис. 4, b).^{105, 106} Строгое постоянство диаметра всех мезопор-каналов по их длине также означает, что, по крайней мере при $d_m \leq 4.5$ нм, адсорбционная и десорбционная ветви изотермы адсорбции азота должны строго совпадать.^{88, 193} Изучение адсорбции N_2 показало, что текстурная пористость материала Ti-HMS существенно выше, чем Ti-MCM-41. Так, удельный объем мезопор (диаметром 10–30 нм) между мелкими частицами

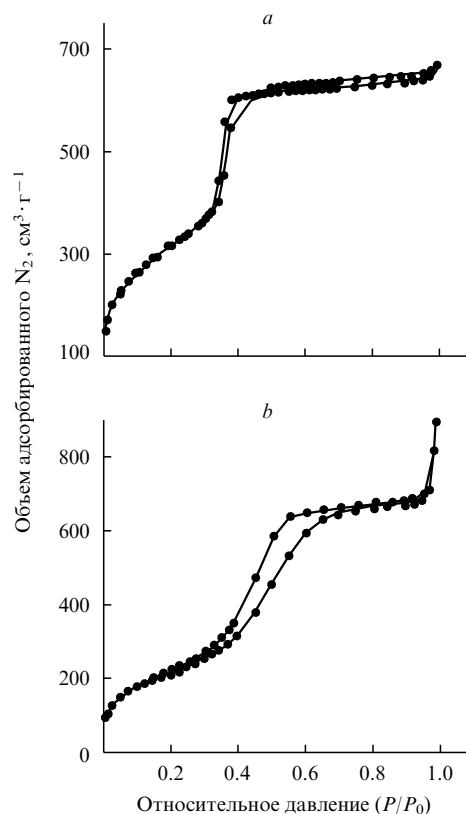


Рис. 4. Изотермы адсорбции N_2 на мезоструктурированных титан-силикатах Ti-MMM (a) и Ti-HMS (b).¹⁰⁵

Ti-HMS и Ti-MCM-41 составляет 1.11 и 0.03 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.⁷³

Аэрогели (их изотермы адсорбции также относятся к типу IV), как правило, не содержат микропор, в то же время в ксерогелях обычно имеются как микро-, так и мезопоры. Изотермы адсорбции ксерогелей чаще всего относятся к типу I. Для расчета текстурных параметров смешанных оксидов $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ (аэрогелей и мезопористых ксерогелей), характеризующихся широким распределением пор по размеру (рис. 5), обычно используют уравнение Кельвина, которое учитывает толщину полислоя адсорбированных молекул (так называемый метод ВЛН — Barrett–Joyner–Halenda). При расчете этим методом не принимаются во внимание поры с размером меньше 17 Å.⁸⁴

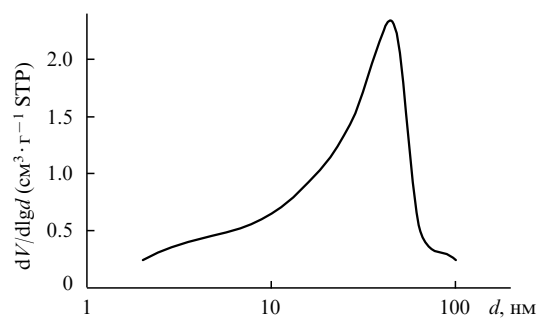


Рис. 5. Распределение пор по размерам в аэрогеле $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ (20% TiO_2), рассчитанное по десорбционной части изотермы адсорбции N_2 (273 K, 1 атм).¹⁶⁴

STP — Standart temperature and pressure.

Многие авторы для расчета текстурных параметров мезоструктурированных титан-силикатов используют метод ВЖН, однако в работах В.Б.Фенелона и соавт.¹⁹⁴ предложен более корректный метод оценки поверхности, объема и размера мезопор этих материалов, основанный на комбинированном структурно-адсорбционном подходе. В соответствии с этим подходом для гексагональной (сотовой) структуры выполняются соотношения

$$a_0 = d_m + h_w,$$

$$d_m = a_0(\varepsilon_m)^{1/2},$$

где ε_m — пористость, определяемая через удельный объем мезопор и истинную плотность (ρ) по уравнению

$$\varepsilon_m = \frac{V_m \rho}{1 + V_m \rho}.$$

Объем мезопор находят по изотермам адсорбции азота, полученным при 77 К по стандартной процедуре. Для определения V_m , площади внешней поверхности (A_{ext}) и полной площади поверхности (A_Σ) используют широко известный сравнительный метод.¹⁹⁴ Удельную площадь поверхности мезопор (A_m) рассчитывают по уравнению

$$A_m = A_\Sigma - A_{ext}.$$

В табл. 2 приведены найденные данным методом структурные и текстурные параметры четырех титан-силикатов — Ti-HMS, Ti-MMM, Ti-MMM-2 и Ti-SBA-15, имеющих гексагональную упаковку мезопор. Представленные результаты однозначно показывают, что упорядоченность структуры материалов уменьшается в ряду Ti-SBA-15 ~ Ti-MMM > Ti-MMM-2 > Ti-HMS. Найдено, что размер мезопор и толщина силикатной стенки в Ti-SBA-15 существенно больше, чем в Ti-MMM и Ti-MMM-2. Отмечено, что с ростом содержания титана толщина стенки в Ti-MCM-41 увеличивается.¹⁹⁵

3. Адсорбция воды

Строение поверхности в значительной степени определяет адсорбционные и, следовательно, каталитические свойства титан-силикатов (их активность и селективность), а также устойчивость к воздействию реакционной среды. Согласно литературным данным^{45, 74, 77, 87, 101, 196, 197}, микропористый TS-1 имеет гидрофобную поверхность, чем принципиально отличается от мезопористых материалов Ti-MCM-41, Ti-HMS и др., поверхность которых гидрофильна благодаря наличию большого количества SiOH-групп. На поверхности мезоструктурированных силикатов существует несколько типов таких групп — свободные, связанные водородными связями и спаренные,¹⁹⁸ причем только свободные и спаренные SiOH-группы реагируют с силилирующими агентами при гидрофобизации.

Таблица 2. Структурные и текстурные характеристики некоторых титан-силикатных материалов, рассчитанные с помощью комбинированного структурно-адсорбционного метода.¹⁹⁴

Материал	Содержание Ti, вес. % (отношение Si : Ti)	pH ^a	Текстурные параметры					Структурные параметры		Ссылки
			A_m , м ² · г ⁻¹	A_{ext} , м ² · г ⁻¹	V_m , см ³ · г ⁻¹	d_m , нм	h_w , нм	a_0 , нм	$w_{h/2}$, град 2 θ	
Ti-HMS	2.60 (30)	7.0	627	170	0.89	—	—	—	> 0.5	105
Ti-MMM-2	1.67 (46)	3.0	1147	51	0.74	3.2	1.0	4.2	0.36	116
Ti-MMM	1.53 (49)	9.0	1059	53	0.91	3.8	0.8	4.6	0.078	105
Ti-SBA-15	2.05 (38)	3.2	573	30	1.34	10.6	1.7	12.2	0.054	110

^a pH в процессе приготовления.

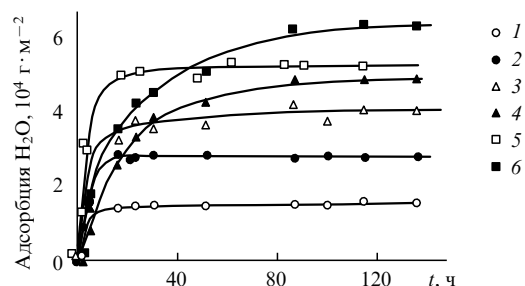


Рис. 6. Кинетика адсорбции воды на мезопористых титан-силикатах (20°C, относительная влажность 100%).¹³² 1 — гидрофобизированный аэрогель TiO₂–SiO₂, 2 — Ti-MMM, 3 — Ti-SBA-15, 4 — ксерогель TiO₂–SiO₂, 5 — Ti-MMM-2, 6 — аэрогель TiO₂–SiO₂.

Гидрофобность (или гидрофильность) поверхности титан-силикатов оценивают методом термогравиметрии, который позволяет измерить потерю веса при удалении воды с поверхности в ходе нагревания.^{133, 134} Другой разновидностью гравиметрического метода является измерение увеличения веса предварительно вакуумированных или прокаленных образцов при помещении их в воздушную атмосферу с определенной влажностью.¹³² Данным методом было установлено, что способность мезопористых материалов поглощать воду падает в ряду аэрогель TiO₂–SiO₂ > Ti-MMM-2 > ксерогель TiO₂–SiO₂ > Ti-SBA-15 > Ti-MMM >> гидрофобизированный аэрогель TiO₂–SiO₂ (рис. 6). Унифицированные цилиндрические мезопоры заполняются водой быстрее, и, соответственно, быстрее устанавливается адсорбционное равновесие.

4. Метод ЯМР ²⁹Si с вращением под магическим углом

При изучении строения стенок титан-силикатов, в частности при оценке гидрофобности (гидрофильности) поверхности и степени полимеризации силоксановых звеньев в силикатной стенке (в том числе в процессе синтеза), полезная информация может быть получена с помощью метода ЯМР на ядрах ²⁹Si с вращением под магическим углом.^{77, 83, 84, 104, 118, 130, 134, 138, 179, 197, 199} Несмотря на некоторую неопределенность при разложении перекрывающихся сигналов в спектре ЯМР ²⁹Si на компоненты, данный метод позволяет оценить количество центров Q^n с типом координации Si(OSi)_n(OH)_{4-n} ($n = 2-4$) в силикатах (рис. 7). Соотношение величин Q^n зависит от степени конденсации кремния в силикатной стенке, которая, в свою очередь, зависит от способа приготовления материала. Так, с помощью данного метода было показано, что фториды являются промоторами полимеризации соединений кремния; их введение в процессе

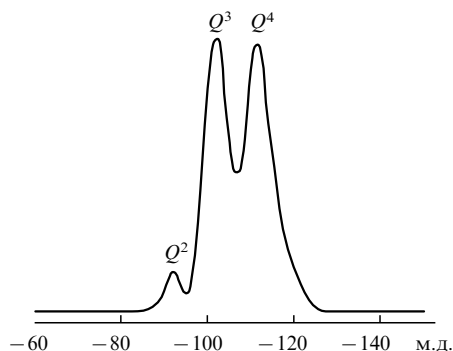


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом титан-силиката Ti-MCM-41 (2.0% Ti).¹⁰⁴

синтеза позволяет получить более конденсированный материал SBA-15 (при синтезе в присутствии и в отсутствие фторида $Q^3:Q^4 = 0.34-0.62$ и $0.74-0.78$ соответственно).¹⁹⁹ Методом ЯМР ^{29}Si в твердом теле было установлено, что реструктуризация материала M41S при гидротермальной обработке приводит к увеличению степени полимеризации силоксановых звеньев в стенке.¹³⁰ Метод ЯМР ^{29}Si широко применяется для оценки степени силилирования поверхности мезоструктурированных материалов при их гидрофобизации.^{134, 138, 186, 200}

Бликие соотношения между Q^n получены для смешанных оксидов с низким содержанием титана, приготовленных по традиционной методике в кислой среде с использованием TEOS в качестве источника кремния,^{201, 202} и для смешанных оксидов, полученных по двухстадийной методике (см. раздел II) с использованием ES-40.¹⁸¹ В то же время при исследовании методом ЯМР ^{29}Si образцов $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, полученных по двухстадийной методике с использованием TEOS,¹⁷⁹ были найдены меньшие значения Q^4 и большие значения Q^2 и Q^3 . Был сделан вывод о том, что использование ES-40 в синтезе смешанных оксидов $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ способствует увеличению степени самоконденсации кремния (увеличению числа центров с типом координации Q^4). Было установлено, что соотношение $Q^3:Q^4$ меняется примерно на 20% в сторону увеличения Q^4 (с 40% до 60%) при увеличении содержания титана в образцах смешанных оксидов $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, при этом количество центров с типом координации Q^2 остается неизменным (< 10%).¹⁸¹ Аналогичный эффект наблюдался в работах^{104, 200}, авторы которых пришли к заключению, что введение небольших количеств титана способствует увеличению степени конденсации кремния. Однако при содержании титана выше определенного предела степень конденсации кремния уменьшается и сигналы в спектре ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом уширяются.²⁰⁰

5. Электронная микроскопия

Для исследования текстурных и морфологических свойств (размер, форма частиц и пор) титан-силикатов используют сканирующую электронную микроскопию (SEM), просвечивающую электронную микроскопию (TEM) и электронную микроскопию высокого разрешения (HREM). Установлено, что морфология частиц Ti-HMS и Ti-MCM-41 различна. Первые представляют собой более мелкие сферические частицы диаметром 0.2–0.3 мкм.⁷⁴ Электронно-микроскопические снимки образцов Ti-MMM (рис. 8,а), Ti-HMS и Ti-MCM-41 (см.⁷³) наглядно демонстрируют наличие регулярной пористой структуры дальнего порядка с гексагональной упаковкой унифицированных мезопор. На снимке образца Ti-MMM-2 (рис. 8,б)¹¹⁶ также можно видеть участки

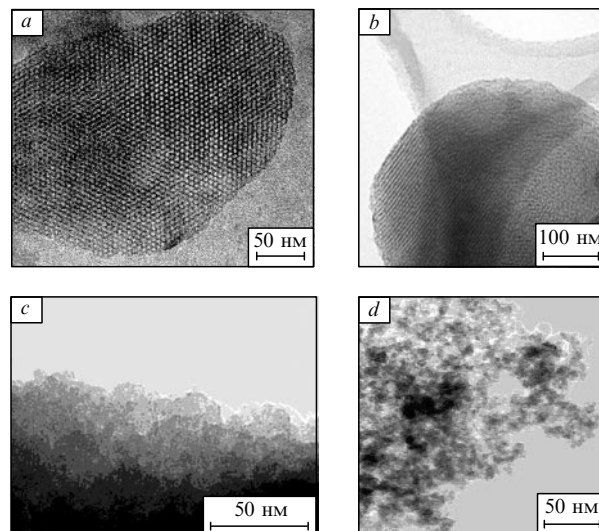


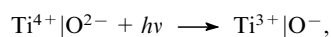
Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки Ti-MMM (а), Ti-MMM-2 (б), ксерогеля $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (с) и аэрогеля $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (д).^{116, 181}

упорядоченных мезопор, однако степень упорядоченности существенно ниже, чем у Ti-MMM.

Метод HREM позволяет идентифицировать в смешанных титан-кремниевых оксидах микродомены кристаллических частиц TiO_2 размером до 1–2 нм, которые не обнаруживаются рентгенографически.^{81, 183, 203} По данным TEM, образцы аэрогелей $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ с содержанием титана 2–17 вес.% представляют собой пористые агрегаты сросшихся между собой аморфных частиц (рис. 8,д).^{81, 181, 203} Размер первичных частиц аэрогелей составляет 3–5 нм, а их форма близка к сферической. Размеры первичных частиц SiO_2 в ксерогелях $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ приблизительно такие же, как и в аэрогелях, однако ксерогели отличаются гораздо более плотной упаковкой первичных частиц в агрегатах, что вызывает значительное уменьшение размеров пор между частицами (рис. 8,с); кроме того, морфология частиц напоминает «раскрошенное стекло».^{81, 181, 203, 204} Согласно данным SEM, использование комбинированного метода приготовления смешанных оксидов $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, включающего эмульгирование смешанного золя в органическом растворителе (деканол, гексане) и его последующее желирование, позволяет получать сферические частицы со средним диаметром 50 нм.¹⁷¹

6. Оптическая спектроскопия диффузного отражения

УФ-Спектроскопия диффузного отражения (УФ-ДО) — наиболее доступный метод определения состояния ионов Ti(IV) в твердой силикатной матрице. Перенос заряда с лиганда X ($X = \text{HO}^-$, SiO^- , TiO^-) на незаполненную d-орбиталь Ti^{4+} (ПЗЛМ) можно рассчитать из величин оптических электроотрицательностей ($\chi_{\text{опт}}$) лиганда X и иона Ti^{4+} :



$$\nu = 30\,000[\chi_{\text{опт}}(\text{X}) - \chi_{\text{опт}}(\text{Ti})].$$

При изменении координационного числа Ti(IV) с 4 до 6 величина $\chi_{\text{опт}}(\text{Ti})$ возрастает от 1.85 до 2.05.⁸⁴ Следовательно, полоса ПЗЛМ для Ti(IV) , находящегося в октаэдрическом окружении, должна быть сдвинута в длинноволновую область по сравнению с Ti(IV) , находящимся в тетраэдрическом окружении.

Таблица 3. Спектроскопические характеристики титан-силикатов.

Материал	Характеристика (метод)			Ссылки
	максимум полосы ПЗЛМ, нм (УФ-ДО)	интенсив- ность пред- краевого пика, % (XANES)	средняя длина связи Ti—O, Å (EXAFS)	
TS-1	205–208	75	1.80–1.81	45
TiO ₂ –SiO ₂	220–240	58–75 ^a (32) ^b	1.81–1.82	84, 181
Ti-MCM-41	220–230	77 ^a (33) ^b	1.81	77
Ti-MMM-2	221	(30) ^b	—	116
Анатаз	310–330	< 5	1.94	45

^a Данные для вакуумированных образцов. ^b Данные для образцов на воздухе.

Согласно многочисленным литературным данным,^{45, 68, 74, 77, 84, 87, 104, 197} частота колебаний в УФ-ДО-спектрах титан-силикатов зависит как от координационного числа Ti(IV), так и от степени его изолированности (дисперсности) в силикатной матрице. Полосу с максимумом при 205–208 нм, наблюдающуюся в спектре вакуумированного TS-1, относят к изолированному титану в тетраэдрическом координационном окружении.^{41, 45, 197, 205, 206} При обработке TS-1 водяным паром или аммиаком координационное число Ti увеличивается, что проявляется в обратимом сдвиге максимума полосы в область 210–225 нм.^{68, 207, 208} УФ-ДО-Спектры мезопористых титан-силикатов с содержанием титана меньше 2.5%, как правило, содержат основную полосу с максимумом при 220–230 нм, на которой часто имеется плечо в области 250–280 нм.^{74, 77, 84, 87} В табл. 3 представлены литературные данные по УФ-ДО-спектрам TS-1, Ti-MCM-41, Ti-MMM-2, смешанных оксидов TiO₂–SiO₂ и анатаза (TiO₂). Полосу с максимумом 220–230 нм в спектрах мезопористых титан-силикатов обычно относят к изолированному состоянию титана(IV) в пента(окта)эдрическом^{45, 72, 74, 77, 110, 116, 207, 208} или в искаженном тетраэдрическом координационном окружении.^{104, 107, 209} В пользу последнего свидетельствует отсутствие существенного сдвига полосы в коротковолновую область при термической дегидратации Ti-MCM-41 и Ti-HMS.¹⁰⁴ Поскольку широкая полоса с максимумом в области 310–330 нм характерна для октаэдрического Ti(IV) в фазе анатаза (400 нм в фазе рутила),^{45, 84, 197} сдвиг полосы в спектре титан-силикатов в длинноволновую область и/или появление плеча в этой области, как правило, интерпретируют как результат появления октаэдрического кластеризованного титана вследствие образования связей Ti—O—Ti.^{41, 68, 77, 110, 167, 205, 209, 210} В пользу такого отнесения свидетельствует длинноволновый сдвиг полосы при увеличении содержания титана в силикатной матрице.^{87, 105, 106} В то же время уменьшение интенсивности полосы в области 270 нм при термической дегидратации (вакуумировании) титан-силикатов позволяет отнести данную полосу к изолированному титану в высокогидратированном и/или искаженном октаэдрическом состоянии.^{68, 87, 104, 207, 211}

На рис. 9 представлены УФ-ДО-спектры Ti-MMM, аэрогеля TiO₂–SiO₂ и Ti-SBA-15 с близким содержанием титана.[†] В соответствии с приведенным выше отнесением полос, ионы титана с координационным числом 4, 5 и/или 6 в Ti-MMM и аэрогеле находятся в изолированном состоянии. Максимум

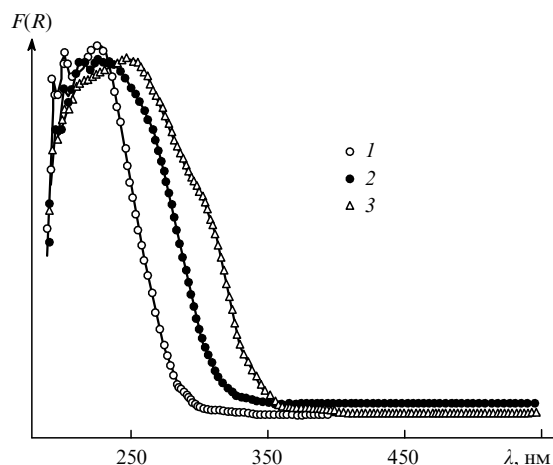


Рис. 9. УФ-ДО-Спектры мезопористых титан-силикатов с близким содержанием титана.^{11, 125, 126}
1 — Ti-MMM (1.89% Ti), 2 — аэрогель TiO₂–SiO₂ (1.68% Ti), 3 — Ti-SBA-15 (2.05% Ti).

полосы в спектре Ti-SBA-15 сдвинут в длинноволновую область, и полоса существенно уширена. Спектр не изменяется при прокаливании образца, что указывает на наличие в структуре кластеризованного титана.¹¹⁰

7. Методы XANES и EXAFS

Метод XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) является существенно более дорогим, чем метод УФ-ДО, поэтому применяется реже, однако он может дать дополнительную информацию о координационном окружении титана в титан-силикатах. Спектры XANES Ti-K-края (переход 1s → 3d) как упорядоченных титан-силикатов TS-1,^{45, 197, 207} Ti-Beta,⁴⁵ Ti-MCM-41,^{72, 77, 92, 212, 213} Ti-HMS,¹⁰⁴ Ti-MMM-2,¹¹⁶ так и аморфных смешанных оксидов TiO₂–SiO₂,^{84, 181, 214, 215} содержащих тонко диспергированный титан, характеризуются наличием одного предкраевого адсорбционного пика, интенсивность которого зависит от степени гидратации титана (т.е. от координационного числа). Предкраевой пик с интенсивностью ~75–80% (относительно поглощенной интенсивности) и шириной на полувысоте ~1.5 эВ соответствует дегидратированному титану в тетраэдрической координации, а пик с интенсивностью ~30% — пяти(шести)координированному титану, образующемуся при взаимодействии тетраэдрического титана с водой.^{45, 77, 92, 104, 197, 200, 207} В спектрах рутила и анатаза наблюдаются три слабых предкраевых пика, отвечающих октаэдрическому кластеризованному титану.^{45, 197, 214} Таким образом, наличие трех пиков малой интенсивности в спектре XANES мезопористого титан-силиката свидетельствует о присутствии октаэдрического кластеризованного титана.^{110, 214, 216, 217} На рис. 10 приведены спектры XANES мезопористых титан-силикатов Ti-MMM-2, Ti-SBA-15 и аэрогеля TiO₂–SiO₂. Форма и интенсивность предкраевого пика в спектрах Ti-MMM-2 и аэрогеля указывают на наличие изолированного Ti(IV) в окта(пента)эдрической координации, в то время как в Ti-SBA-15, несомненно, присутствует олигомеризованный титан. Таким образом, данные XANES подтверждают выводы, сделанные на основании спектроскопического анализа методом УФ-ДО.^{110, 116, 181} Из приведенных в табл. 3 данных, свидетельствующих об увеличении интенсивности предкраевого пика в спектре XANES при вакуумировании Ti-MCM-41 и смешанных оксидов TiO₂–SiO₂, следует, что в

[†] Спектры УФ-ДО представлены в единицах функции Кубелки–Мунка $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$ (R — коэффициент отражения).

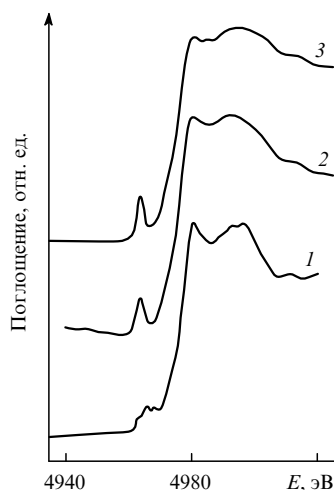


Рис. 10. Спектры XANES мезопористых титан-силикатов, снятых на воздухе.^{110, 116, 190}

1 — Ti-SBA-15 (2.05% Ti), 2 — Ti-MMM-2 (1.68% Ti), 3 — аэрогель TiO_2 — SiO_2 (3.68% Ti).

воздушной среде титан находится главным образом в октаэдрическом изолированном состоянии, а при тщательной дегидратации переходит в тетраэдрическое состояние.^{77, 84, 104, 214}

Изучение строения титан-силикатов методом EXAFS (Edge X-Ray Absorption Fine Structure) может дать информацию о числе атомов в первой координационной сфере титана, о длине связей Ti—O в первой координационной сфере и расстояниях между ионом титана и ионами второй координационной сферы. Согласно этим данным, средняя длина связи Ti—O для четырехкоординированного титана составляет 1.79–1.84 Å, для пятикоординированного — 1.89–1.91 Å, а для шестикоординированного — 1.94–2.06 Å.^{72, 84, 218}

8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

С помощью метода РФЭС можно получить информацию о состоянии элементов и составе поверхностного слоя катализатора толщиной до 4–5 нм. В работах^{74, 84, 197} были изучены фотоэлектронные переходы Ti(2p), Si(2p) и O(1s) в титан-силикатах. Отсутствие в спектрах РФЭС Ti(2p) полосы с максимумом при 457.4 эВ, характерной для ионов Ti^{3+} , указывает, что весь титан находится в виде ионов Ti^{4+} . Спектр Ti(2p)-электронов представляет собой дублет Ti(2p_{3/2})/Ti(2p_{1/2}), появление которого обусловлено спин-орбитальным взаимодействием (рис. 11). Положение максимума сигнала перехода Ti(2p_{3/2})-электронов позволяет сделать предположение о координационном состоянии титана. Полосу с максимумом в области $E_{\text{св}} = 458.4$ –458.6 эВ относят к титану в октаэдрической координации (TiO_2), а полосу с максимумом 459.9–460.2 эВ — к изолированному титану в тетраэдрической координации.^{45, 72, 74, 84, 197, 219, 220} В спектрах РФЭС катализаторов Ti-MCM-41 и Ti-HMS наблюдается полоса с максимумом при $E_{\text{св}} = 459.9$ эВ,⁷⁴ в то время как в спектре TS-1 имеется полоса с $E_{\text{св}} = 460.2$ эВ.⁴⁵ В спектрах РФЭС катализатора Ti-SBA-15 (2.05–7.17 вес.% Ti) максимум сигнала перехода Ti(2p_{3/2})-электронов находится при 458.3 эВ, что указывает на октаэдрическое окружение Ti(IV), близкое к координационному окружению титана в анатазе (см. рис. 9).^{45, 74, 96} Как правило, данные РФЭС хорошо согласуются с данными УФ-ДО-спектроскопии.^{96, 110} Количественный анализ интенсивности полос Ti(2p_{3/2}) и Si(2p) позволяет

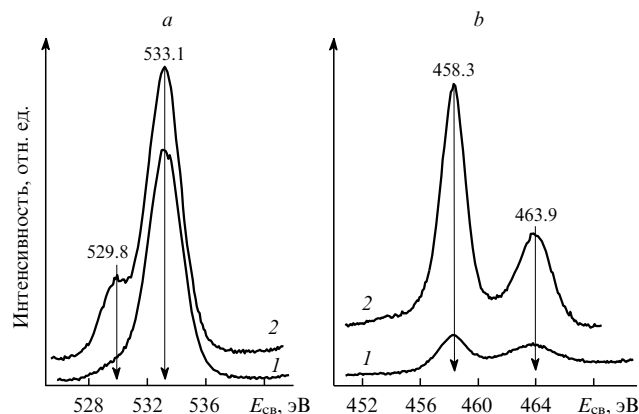


Рис. 11. Спектры РФЭС мезопористых титан-силикатов Ti-SBA-15 с содержанием Ti 2.05 (1) и 7.17% (2).¹¹⁰

a — спектр O(1s)-электронов, b — спектр Ti(2p)-электронов.

оценить атомное отношение Ti:Si на поверхности титан-силикатов.^{84, 110, 197, 219}

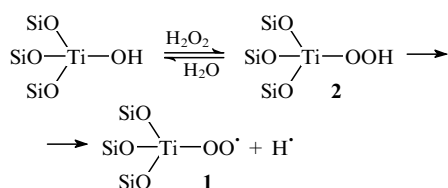
В спектрах O(1s)-электронов полосу в области $E_{\text{св}} = 532.9$ –533.3 эВ относят к атомам кислорода, связанным с кремнием, поскольку было показано, что именно SiO_2 ответствен за появление в спектре O(1s) полосы в этом диапазоне.^{221, 222} Полоса с максимумом в области $E_{\text{св}} = 529.8$ –530.0 эВ наблюдается в спектре TiO_2 , поэтому ее относят к атомам кислорода, связанным с титаном.^{45, 74, 221, 222} В спектрах смешанных оксидов TiO_2 — SiO_2 помимо полос, отвечающих $E_{\text{св}} = 530.6$ (связи Ti—O—Ti) и 532.7 эВ (связи Si—O—Si), была обнаружена третья полоса с промежуточной энергией связи (531.4 эВ), которую отнесли к связям Ti—O—Si.²¹⁹ Исчезновение этой полосы после прокаливания образцов при 1000°C объясняют реструктуризацией образцов с образованием агломератов TiO_2 .

9. Метод ЭПР

Метод ЭПР широко используется для обнаружения и оценки свойств парамагнитных ионов переходных металлов, входящих в состав молекулярных сит. Возможность исследования титан-силикатов этим методом ограничена, так как титан в них имеет степень окисления 4+, а следовательно, является диамагнитным. Информацию о геометрии иона Ti можно получить, восстановив образцы титан-силикатов с помощью CO, H_2 , УФ-облучения или γ -лучей, в результате чего ионы Ti(IV) превращаются в парамагнитные ионы Ti(III). Методом ЭПР было подтверждено изоморфное замещение Si(IV) на Ti(IV) в TS-1.^{223, 224} В спектре ЭПР образца TS-1, восстановленного монооксидом углерода, наблюдается аксиально симметричный сигнал с расщепленной $g_{\parallel}$ -компонентой ($g_{\parallel 1} = 1.98$, $g_{\parallel 2} = 1.97$) и $g_{\perp} = 1.913$, который относят к трехвалентному титану в аксиально искаженной тетраэдрической координации. Это означает, что предшественник — четырехвалентный ион титана — также находился в тетраэдрическом окружении.²²³ Работ, посвященных изучению состояния Ti в мезопористых титан-силикатах методом ЭПР, пока известно немного.^{225, 226} В спектре ЭПР образца Ti-MCM-41, облученного γ -лучами, помимо аксиального сигнала, относящегося к тетраэдрическому титану, обнаружен аксиальный сигнал, характеризующийся величинами $g_{\parallel} = 1.898$ и $g_{\perp} = 1.967$, что типично для Ti(III) в искаженном октаэдрическом окружении.²²⁵

Метод ЭПР широко применяют для исследования структуры каталитически активных частиц, в частности супер-

оксидных Ti-радикалов **1**,^{207, 226–229} которые образуются из гидропероксокомплексов **2**.²²⁷



Например, в присутствии H_2O_2 титан-силикат TS-1 дает интенсивный анизотропный сигнал ЭПР, характеризующийся следующими величинами g -тензора: $g_{xx} = 2.0030$, $g_{yy} = 2.0099$, $g_{zz} = 2.0238$. Этот сигнал относят к частицам супероксотитана $\text{Ti}(\text{O}_2^\bullet)$.²⁰⁷ При взаимодействии TS-1, Ti-Beta, Ti-MCM-41 и аморфного $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ с водной H_2O_2 обнаружено образование двух типов супероксочастиц титана (**A** и **B**).^{228, 229} Супероксочастицы **A** ($g_{xx} = 2.0023$, $g_{yy} = 2.0090$, $g_{zz} = 2.0266$) и **B** ($g_{xx} = 2.0023$, $g_{yy} = 2.0090$, $g_{zz} = 2.0238$) характеризуются ромбическим g -тензором. Высказано предположение о том, что частицы типа **A** образуются из $(\text{SiO})_4\text{Ti}$, локализованного внутри силикатной стенки поры, в то время как частицы типа **B** — из $(\text{SiO})_3\text{Ti}(\text{OH})$, локализованного на внешней поверхности стенки. Количество частиц **A** уменьшается в ряду TS-1 > Ti-Beta > аморфный $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, а количество частиц **B** — в ряду Ti-MCM-41 > аморфный $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ > Ti-Beta > TS-1. Предполагают, что при окислении стирола только частицы типа **A** способствуют селективному образованию эпоксида.

10. Спектроскопия комбинационного рассеяния

В спектрах КР образца TS-1, содержащего в силикатной стенке только изоморфно замещенный изолированный титан, имеются полосы при 799–828, 467, 375 и 290 см^{-1} (см.¹⁹⁷). Увеличение содержания титана в образце приводит к появлению четырех новых полос: в областях 140–145 (наиболее интенсивная полоса; чувствительность по TiO_2 составляет 0.05 вес.%), 386–400, 513–516 и 637–639 см^{-1} . Эти полосы относятся к неструктурированному титану, они свидетельствуют о начале формирования фазы анатаза.^{45, 74, 84, 109, 197, 230, 231} Спектроскопия комбинационного рассеяния является, по-видимому, самым чувствительным методом, позволяющим определять появление кристаллитов TiO_2 в мезопористых титан-силикатах.^{110, 111} Так, в

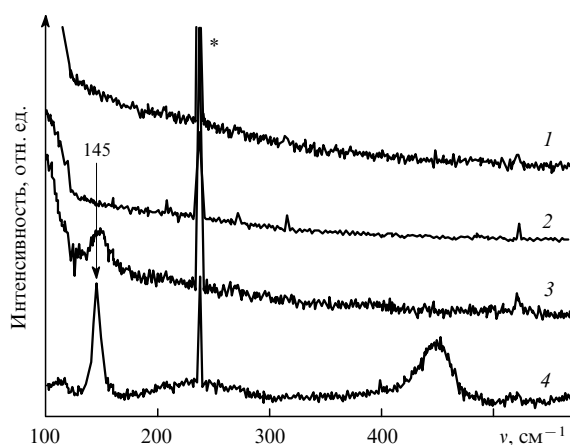


Рис. 12. Спектры КР мезопористых титан-силикатов.¹¹⁰ 1 — Ti-MMM (1.89% Ti), 2 — Ti-SBA-15 (2.05% Ti), 3 — Ti-SBA-15 (7.17% Ti), 4 — TiO_2 (анатаз). Символ * соответствует образованию плазмы.

спектре КР образца Ti-SBA-15 с содержанием Ti 7.17 вес.% наблюдался интенсивный пик при 145 см^{-1} (рис. 12). Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии зафиксировать появление фазы TiO_2 в данном образце не удалось.¹¹⁰

11. ИК-Спектроскопия

В ИК-спектрах титан-силикатов имеются две наиболее информативные области: 3200–3800 и 950–970 см^{-1} . В области валентных колебаний O–H наблюдаются два пика в диапазонах 3728–3748 (узкий) и 3222–3540 см^{-1} (широкий).^{132, 197, 220} Обе полосы относят к колебаниям силанольных групп Si–OH, не участвующих и участвующих в образовании водородных связей соответственно.

В титансодержащих цеолитах полосу при 960 см^{-1} часто приписывают титановым центрам Ti–O–Si,^{45, 197, 206} причем считают, что возрастание интенсивности этой полосы при увеличении содержания титана в образцах TS-1 свидетельствует о внедрении титана в силикатную стенку. Однако в случае мезопористых мезофазных титан-силикатов эту полосу нельзя однозначно отнести к центрам Ti–O–Si, поскольку в спектрах мезопористых силикатов, не содержащих ионов металла, в этой области спектра также имеется полоса, приписываемая колебаниям Si–O в группах Si–O–R.^{45, 72, 74, 77} Тем не менее отношение интенсивности полос при 960 и 800 см^{-1} (последняя относится к симметричным валентным колебаниям группы SiO_4) в спектрах мезоструктурированных титан-силикатов существенно выше, чем в спектрах чистых силикатов.⁷⁴

В случае смешанных оксидов $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ сравнение интенсивностей деконволютированных (разложенных на компоненты) полос при 940–960 (колебания Ti–O–Si) и 1210 см^{-1} (колебания Si–O–Si) используют для полуколичественной оценки относительной степени диспергирования титана в силикатной матрице $D_{(\text{Ti}-\text{O}-\text{Si})}$.^{81, 164, 179, 181} Таким способом было показано, что при увеличении содержания титана в смешанных оксидах степень его диспергирования уменьшается.

12. ИК-Спектроскопия с адсорбцией CO

Одной из важнейших характеристик мезопористых титан-силикатных материалов является доступность активных титановых центров для реагентов. Нанометровый размер мезопор позволяет практически полностью исключить диффузионное торможение при транспорте реагентов к реакционным центрам, однако часть этих центров может оказаться заблокированной внутри силикатной стенки и, таким образом, быть недоступной для реагентов. Поэтому важной характеристикой мезоструктурированных титан-силикатов является толщина силикатной стенки. Известно, что толщина стенки может изменяться в зависимости от способа приготовления материала. Так, толщина стенки в Ti-MMM и Ti-MMM-2 составляет 0.8–1.0 нм,^{87, 116, 125} что примерно соответствует размеру двух тетраэдров SiO_4 (размер одного тетраэдра SiO_4 равен ~0.4 нм).¹⁷³ Таким образом, все титановые центры в данных материалах принципиально доступны для реагентов. В то же время толщина стенки в Ti-SBA-15 составляет 1.5–2.0 нм,¹¹⁰ так что часть титановых центров может находиться внутри стенки и оставаться недоступной для реагентов. В настоящее время не существует строгих количественных методов оценки степени доступности титана для реагентов, однако качественно данный параметр можно оценить с помощью ИК-спектроскопического анализа адсорбированных молекул CO.¹¹⁰ В ИК-спектрах адсорбированного CO присутствуют три типа полос: при 2135 (соответствует физически адсорбированному CO), 2153

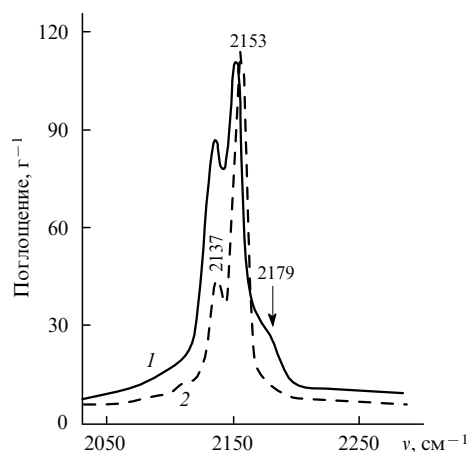


Рис. 13. ИК-Спектры адсорбированного СО при 100 К (область колебаний С–О).¹¹⁰
1 — Ti-MMM (1.89% Ti), 2 — Ti-SBA-15 (2.05% Ti).

(соответствует комплексам СО с силанольными группами)²³² и 2179 см^{-1} (относится к взаимодействию СО с катионами Ti, локализованными на поверхности силикатной матрицы).^{233, 234}

Данным методом было проведено сравнительное изучение образцов Ti-MMM и Ti-SBA-15. Оказалось, что интенсивность полосы с максимумом при 2179 см^{-1} (а значит, и концентрация поверхностных, доступных для реагентов

ионов Ti) в спектре Ti-SBA-15 значительно ниже, чем в спектре Ti-MMM (рис. 13).¹¹⁰ Аналогичным образом было установлено, что аэрогели $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ характеризуются большим количеством поверхностных ионов Ti, чем ксерогели $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$.^{181, 204}

IV. Каталитические свойства

За последние 10 лет появилось много сообщений об использовании мезоструктурированных титан-силикатов и смешанных оксидов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ в качестве катализаторов реакций селективного жидкофазного окисления органических субстратов пероксидами. Примеры таких реакций приведены в табл. 4. Наиболее подробно изучено окисление нефункционализированных и функционализированных алкенов, а также окисление органических сульфидов и алкилфенолов. Эти превращения с участием мезопористых титан-силикатов будут рассмотрены ниже. Отдельно будут обсуждены проблемы эффективности использования окислителя и стабильности катализаторов в условиях проведения реакций (возможность их многократного использования).

1. Окисление алкенов

Мезопористый титан-силикат Ti-MCM-41 оказался эффективным катализатором селективного эпоксилирования алкенов водным пероксидом водорода и алкилгидропероксидами. В одинаковых условиях активность Ti-MCM-41 в реакциях окисления небольших молекул пероксидом водорода ниже активности TS-1; это связывают с большей гидрофильностью поверхности Ti-MCM-41, которая препятствует

Таблица 4. Реакции селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидами, катализируемые мезопористыми титан-силикатами.

Субстрат	Основные продукты	Окислитель	Катализатор	Ссылки
		H_2O_2 H_2O_2 , Bu^tOOH H_2O_2 H_2O_2 Bu^tOOH Bu^tOOH	Ti-HMS Ti-MCM-41 Ti-MCM-48 Ti-MMM Ti-TUD-1 $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	235 72, 122 134 105, 106 107 166–168, 182–185
		Bu^tOOH	Ti,Al-SBA-15	114
		H_2O_2 , Bu^tOOH ROOH^a , H_2O_2	Ti-MCM-48, Ti-MCM-41 $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	103, 121 166, 167
		H_2O_2 , Bu^tOOH Bu^tOOH	Ti-MCM-41 $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	69, 72 183, 200
		Bu^tOOH	$\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	124, 200
		H_2O_2 , Bu^tOOH Bu^tOOH	Ti-MCM-41 $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	72, 236 166, 167
		H_2O_2 Ti-MMM	Ti-MMM Ti-MMM-2	105 116
		H_2O_2 , Bu^tOOH	Ti-HMS, Ti-MCM-41	237

Таблица 4 (продолжение).

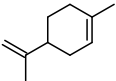
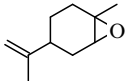
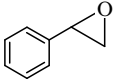
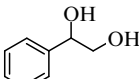
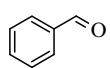
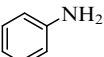
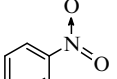
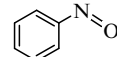
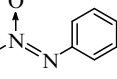
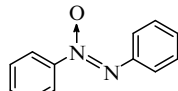
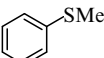
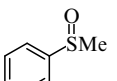
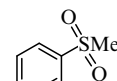
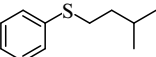
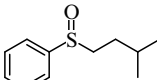
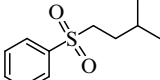
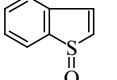
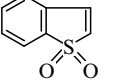
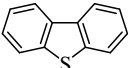
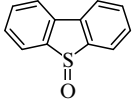
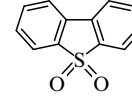
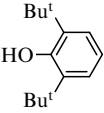
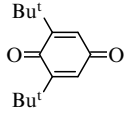
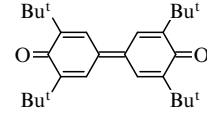
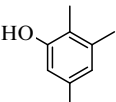
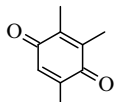
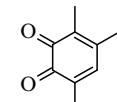
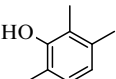
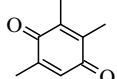
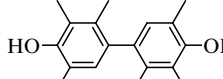
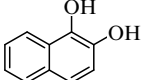
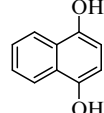
Субстрат	Основные продукты	Окислитель	Катализатор	Ссылки
		Bu ^t OOH Bu ^t OOH	TiO ₂ –SiO ₂ Ti-MCM-41	166, 203 238
	  	H ₂ O ₂	Ti-MCM-41, Ti-HMS Ti-MCM-48	104 102
	   	H ₂ O ₂ , Bu ^t OOH	Ti-MCM-41, Ti-HMS Ti-SBA-15	235, 239 87
	 	H ₂ O ₂	Ti-MCM-41 Ti-MMM Ti-MMM-2	240 105, 106 116
	 	H ₂ O ₂	Ti-MCM-41	240
	 	H ₂ O ₂	Ti-HMS	241
	 	H ₂ O ₂	Ti-HMS	241
	 	H ₂ O ₂	Ti-MCM-41, Ti-HMS	73, 104
	 	H ₂ O ₂	Ti-HMA	242
	 	H ₂ O ₂	Ti-MCM-41 Ti-MMM Ti-MMM-2 Ti-SBA-15 TiO ₂ –SiO ₂	243 125, 126 116 99, 110 126, 181
	  	H ₂ O ₂ , Bu ^t OOH	Ti-MCM-41	244
		Bu ^t OOH	TiO ₂ –SiO ₂	183–185, 245–247
		Bu ^t OOH	TiO ₂ –SiO ₂	248

Таблица 4 (окончание).

Субстрат	Основные продукты	Окислитель	Катализатор	Ссылки
		Bu ^t OOH	Ti-MCM-41 TiO ₂ – SiO ₂	72, 236, 238 245, 249
		Bu ^t OOH	Ti-MCM-41	250
		H ₂ O ₂	Ti-MCM-41, Ti-MCM-48	134
		Bu ^t OOH	TiO ₂ – SiO ₂	185, 251
		Bu ^t OOH	TiO ₂ – SiO ₂	249, 252
		Bu ^t OOH	TiO ₂ – SiO ₂	168, 203
		Bu ^t OOH	Ti-MCM-41	253
		Bu ^t OOH	Ti-MCM-41	253
		H ₂ O ₂	Ti-MCM-41, Ti-HMS Ti-MCM-48	104 102

^a R = кумил.

эффективной адсорбции малополярных субстратов.^{45, 69, 72, 77} Более того, некоторые реакции, эффективно протекающие на TS-1 (в частности, эпексидирование пропилена, окисление линейных алканов и первичных аминов), практически не идут в присутствии Ti-MCM-41 и Ti-HMS.^{74, 254, 255} Вместе с тем к несомненному преимуществу Ti-MCM-41 и других мезопористых титан-силикатов следует отнести их способность катализировать окисление больших молекул, которые не могут проникать в поры мезопористых катализаторов. Так, если на TS-1 эффективно окисляются только линейные алкены, то большинство мезопористых титан-силикатов активно катализируют окисление циклогексена (основными продуктами окисления циклогексена, как правило, являются соответствующие эпексиды и/или диолы).^{105–107, 122, 134, 137, 151, 166–168, 179, 182–185, 212, 235} Введение алюминия в структуру SBA-15 с последующим нанесением титана делает возможным глубокое окисление циклогексена в адипиновую кислоту (выход 88% при конверсии субстрата 96%).¹¹⁴

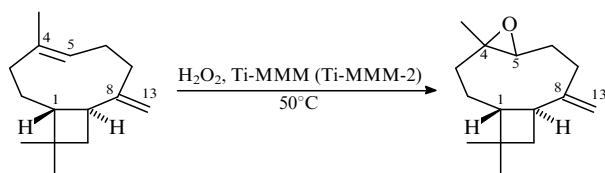
Другим преимуществом Ti-MCM-41 и других мезопористых титан-силикатов перед мезопористыми титан-силикатами является возможность использования в качестве окислителя органических гидропероксидов с относительно большими размерами молекул.^{41, 69, 72, 77, 78, 81, 166–168, 182–185, 200, 236, 238, 245–253} Так, мезопористый титан-силикат Ti-MCM-41 оказался более активным, чем цеолит Ti-Beta, в окислении α-терпинеола и норборнена *трет*-бутилгидропероксидом^{72, 236} (табл. 5). Селективность эпексидирования и устойчивость титан-силикатных катализаторов при использовании в качестве

окислителей алкилгидропероксидов выше, однако скорость реакций, как правило, ниже, чем при использовании H₂O₂.¹²² В некоторых случаях мезопористые титан-силикаты, полученные путем нанесения титана на силикатную матрицу в процессе пост-синтеза, оказываются активнее, чем Ti-MCM-41, что связывают с большей доступностью титановых центров в нанесенных катализаторах.^{87, 107, 238}

Природный терпен — (–)-кариофиллен — окисляется пероксидом водорода в присутствии Ti-MMM и Ti-MMM-2 до 4,5-моноэпексид кариофиллена с селективностью 70–80% при конверсии алкена 70–75% за 4 ч.^{105, 116} В присутствии TS-1 данная реакция практически не идет.¹¹⁶

Таблица 5. Окисление α-терпинеола и норборнена *трет*-бутилгидропероксидом на титан-силикатных катализаторах.^{72, 236}

Катализатор						
	время реакции, ч	выход, %	эпексид	время реакции, ч	выход, %	эпексид
Ti-MCM-41	8	32	9	11	42	6
Ti-Beta	8	8	6	11	18	13



Окисление α -пинена *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии Ti-HMS и Ti-MCM-41 приводит к получению соответствующего эпоксида со 100%-ной селективностью, однако конверсия субстрата не превышает при этом 11%.²³⁷ Модификация Ti-MCM-41 кислотными центрами (Al, Fe, V) способствует раскрытию эпоксидного цикла с образованием диола.²³⁷ Титан-силикаты Ti-MCM-48, Ti-MCM-41 и Ti-HMS катализируют окисление стирола пероксидом водорода, реакция идет с разрывом C=C-связи и образованием бензальдегида с селективностью 77–85% при конверсии субстрата 10–28%.^{102, 104} Катализатор Ti-MCM-48, в котором каналы-мезопоры имеют трехмерную структуру, оказался более активным, чем Ti-MCM-41, в реакциях окисления пероксидом водорода ряда высших алкенов.^{103, 134}

При окислении ненасыщенных терпеновых спиртов MCM-41, модифицированный титаном в процессе пост-синтеза, проявляет более высокую активность, чем Ti-MCM-41, причем различие в активностях оказывается менее выраженным в случае спиртов, в которых OH-группа находится ближе к двойной связи C=C.²³⁸ Титан, нанесенный на MCM-41, обладает высокой активностью и селективностью в реакциях эпоксидирования метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот *трет*-бутилгидропероксидом, при этом эпоксидирование протекает стереоспецифично.²⁵¹ Разница в соотношении скоростей окисления *E*- и *Z*-изомеров на Ti-MCM-41 существенно меньше, чем на Ti-SiO₂, что связывают с большей доступностью каналов MCM-41 для *E*-изомера (метилэлаидата) по сравнению с *Z*-изомером (метилолеатом).

Каталитические свойства смешанных оксидов TiO₂–SiO₂ лучше всего изучены в реакциях эпоксидирования олефинов, а также в реакциях окисления непредельных спиртов и кетонных алкилгидропероксидами (см. табл. 4). Аэрогели, полученные путем низкотемпературной сверхкритической сушки, обладают более высокой каталитической активностью, чем ксерогели и аэрогели, полученные в условиях высокотемпературной сверхкритической сушки.¹⁶⁷ Органические гидропероксиды предпочтительнее использовать в неводных растворителях, поскольку при использовании водного H₂O₂ наблюдается вымывание титана из силикатной матрицы и разрушение пористой структуры катализатора.¹⁶⁷

Гидрофобизация поверхности смешанных оксидов и мезоструктурированных титан-силикатов в ряде случаев позволила улучшить селективность эпоксидирования (табл. 6). Гидрофобизацию осуществляют путем силилирования поверхности гидрофобными реагентами,^{131–134} а также путем введения гидрофобных реагентов в силикатную матрицу в процессе синтеза.^{182–185} Было показано, что гидрофобизированные мезопористые титан-силикаты лучше сохраняют свою пористую структуру и активность после нескольких циклов их использования. Несмотря на то что гидрофобизация, как правило, приводит к уменьшению поверхности мезопор и часто — к уменьшению их диаметра, при окислении алкенов и алканов в ряде случаев наблюдалось увеличение активности и селективности катализатора по сравнению с его негидрофобизированным предшественником.^{131, 133, 134, 182, 184, 187} Кроме того, в некоторых случаях эффективность использования H₂O₂ (см.^{131, 134, 182}) и алкилгидропероксида возрастала.¹³³

Таблица 6. Влияние гидрофобизации на свойства титан-силикатных катализаторов в реакции эпоксидирования циклогексена.

Катализатор	Время реакции, ч	Окислитель	Конверсия циклогексена, %	Селективность образования эпоксида, % ^a	Ссылки
Аэрогель TiO ₂ –SiO ₂	2	Bu ^t OOH	18	80	184
Гидрофобный аэрогель TiO ₂ –SiO ₂ (см. б)	2	Bu ^t OOH	33	94	184
Ti-MCM-41	0.5	Bu ^t OOH	63	91	133
Гидрофобный Ti-MCM-41 ^c	0.5	Bu ^t OOH	87	99	133
Ti-MCM-41	3	H ₂ O ₂	0.72	0	134
Гидрофобный Ti-MCM-41 ^d	3	H ₂ O ₂	13	14	134

^a В расчете на субстрат. ^b Аэрогель, модифицированный фенильными группами в процессе золь–гель-синтеза. ^c Ti-MCM-41, полученный путем силилирования поверхности катализатора с помощью (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃. ^d Ti-MCM-41, полученный путем силилирования поверхности катализатора с помощью (CH₃)₃SiCl.

При окислении непредельных спиртов, в частности циклогексенола, *трет*-бутилгидропероксидом селективность эпоксидирования удалось существенно повысить путем модифицирования поверхности аэрогеля TiO₂–SiO₂ амино- и 3-ацетоксипропильными группами в процессе золь–гель-синтеза^{245, 246} или путем добавления амина непосредственно в реакционную смесь.²⁴⁸ Природа модификатора оказывает влияние на соотношение образующихся *цис*- и *транс*-эпоксидов.

Многочисленные литературные данные свидетельствуют, что каталитическая активность мезопористых титан-силикатов в реакциях окисления алкенов зависит главным образом от состояния и доступности титановых центров, однако на активность могут также влиять размер и форма кристаллитов (частиц), поверхностные дефекты, гидрофобность/гидрофильность поверхности, ее кислотно-основные свойства, наличие примесных ионов и другие факторы.^{73, 84, 104, 179} Как в случае титансодержащих цеолитов (TS-1, Ti-Beta и др.),^{67, 256} активность мезопористых титан-силикатов, по-видимому, сильно зависит от содержания в них ионов натрия. Поскольку в присутствии воды четырехкоординированный титан неизбежно превращается в пяти- и шестикоординированный (см. разделы III.6 и III.7), можно сделать вывод, что координационное число титана в исходном образце не является критическим параметром, определяющим каталитические свойства мезопористых титан-силикатов в реакциях окисления пероксидом водорода.^{99, 116} В то же время при проведении реакций окисления в малополярных растворителях с использованием алкилгидропероксидов в качестве окислителей титан-силикаты, содержащие четырехкоординированный титан, могут проявлять большую активность, чем титан-силикаты, в которых титан имеет координационное число 5 или 6.^{77, 84, 85} Пока нет свидетельств того, что упорядоченные титан-силикаты более активны в реакциях окисления алкенов и непредельных спиртов, чем аморфные мезопористые титан-силикаты с близким содержанием титана (при условии хорошей диспергированности металла).^{98, 249, 257}

2. Окисление тиоэфиров

Мезоструктурированные титан-силикаты Ti-MCM-41, Ti-HMS, Ti-MMM и Ti-MMM-2 являются эффективными катализаторами окисления объемных органических сульфидов в соответствующие сульфоксиды и сульфоны.^{70, 71, 77, 105, 106, 116, 240, 241} При окислении метилфенилсульфида активность катализаторов уменьшается в ряду Ti-MMM ~ Ti-MMM-2 >> Ti-SBA-15 > TS-1,^{110, 116} максимальная селективность образования сульфоксида составляет 76% при 100%-ной конверсии субстрата. Активность TS-1 резко падает в ряду диметилсульфид >> диэтилсульфид > метилфенилсульфид > фенилэтилсульфид >> дифенилсульфид (конверсия последнего близка к нулю).²⁵⁸ Цеолиты Ti-Beta активнее, чем Ti-MCM-41, в реакции окисления МФС, в то время как при окислении более объемных сульфидов, например изопентилфенилсульфида, наблюдается обратный ряд активности.²⁴⁰

Катализатор Ti-HMS проявил хорошую активность в реакциях окисления бензо- и дибензотиофенов пероксидом водорода;²⁴¹ эти реакции рассматриваются как альтернативный по отношению к гидрообессериванию способ удаления серосодержащих соединений из моторных топлив.

3. Окисление замещенных фенолов

Мезопористые титан-силикаты катализируют окисление пероксидом водорода таких пространственно затрудненных фенолов, как 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, 2,3,5-триметилфенол, 2,3,6-триметилфенол и др. в соответствующие хиноны и дихиноны.^{73–75, 77, 99, 104, 116, 125, 126, 146, 148, 149} Было установлено, что Ti-HMS проявляет более высокую каталитическую активность в жидкофазных процессах окисления метилметакрилата, стирола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, чем Ti-MCM-41.^{73, 104} Примечательно, что при окислении более объемных фенолов различия в активности указанных катализаторов проявлялись сильнее. Одним из возможных объяснений является большая текстурная мезопористость Ti-HMS, облегчающая свободный транспорт объемных субстратов.^{73, 104}

Недавно были опубликованы данные об окислении 2,3,5-триметилфенола пероксидом водорода в присутствии микропористого Ti-APO-5²⁵⁹ и мезопористого Ti-NMA²⁴² до 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (полупродукта синтеза витамина Е) с выходами 85 и 58% соответственно. Однако доказательства отсутствия вымывания титана и гетерогенности процесса окисления на этих катализаторах не были представлены. Вообще, несмотря на то что проблема вымывания ионов титана из твердой матрицы и разрушения структуры катализатора в ходе окисления является основным фактором, сдерживающим практическое применение титаносодержащих катализаторов, далеко не все авторы уделяют ей должное внимание. В работах^{110, 116, 125, 126} подробно исследованы реакции окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии мезопористых титан-силикатов различной природы — смешанных оксидов TiO₂–SiO₂ (аэрогелей и ксерогелей), Ti-MMM, Ti-MMM-2 и Ti-SBA-15.

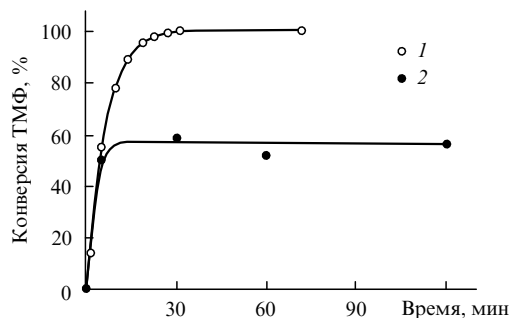
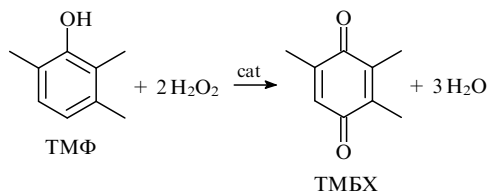


Рис. 14. Окисление 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) пероксидом водорода в присутствии Ti-MMM.¹²⁵

Условия проведения реакции: 0.1 моль·л⁻¹ 2,3,6-*Me*₃C₆H₂OH, 0.7 моль·л⁻¹ H₂O₂, 1.3·10⁻² ммоль Ti, 3 мл MeCN, 80°C.

1 — без фильтрования, 2 — после отделения катализатора путем фильтрования через 5 мин после начала реакции.

Разработан метод синтеза 2,3,6-триметил-1,4-бензохинона (ТМБХ) путем окисления ТМФ пероксидом водорода в присутствии мезопористых титаносодержащих катализаторов, позволяющий получать целевой продукт с селективностью до 98% при 100%-ной конверсии ТМФ.¹⁸⁰ Основным побочным продуктом реакции является 2,2',3,3',6,6'-гексаметил-4,4'-бифенол, выход которого растет при понижении температуры реакции и увеличении отношения [ТМФ]:[Ti]. После отделения катализатора путем быстрого фильтрования реакционной смеси при температуре реакции дальнейшее превращение субстрата в фильтрате не происходит (рис. 14). В совокупности с результатами элементного анализа это свидетельствует о протекании реакции окисления на поверхности катализатора и отсутствии вымывания ионов Ti(IV) из силикатной матрицы.^{125, 126}

Активность мезопористых титан-силикатов разных типов (аэрогель TiO₂–SiO₂, ксерогель TiO₂–SiO₂, Ti-MMM, Ti-MMM-2 и Ti-SBA-15) в реакции окисления ТМФ, отнесенная к одному каталитическому центру, падает с увеличением содержания титана в образце (рис. 15,а). Такая зависимость становится понятной, если принять во внимание, что по мере роста содержания титана степень его диспергирования в силикатной матрице уменьшается и при этом образуются менее реакционноспособные связи Ti–O–Ti, о чем свидетельствует длинноволновый сдвиг максимума полосы поглощения в УФ-ДО-спектре. Как уже говорилось выше, степень диспергирования титана является одним из главных параметров, определяющих каталитическую активность титан-силикатов: чем более изолирован титан, тем выше активность катализатора.^{77, 84, 125, 126, 167, 168, 203}

Активность образцов с близким содержанием титана падает в ряду аэрогель TiO₂–SiO₂ > Ti-MMM ~ Ti-MMM-2 > ксерогель TiO₂–SiO₂ >> Ti-SBA-15 > TS-1. Такой порядок активности коррелирует с размером мезопор, а также со значениями эффективной энергии активации (*E*_а) этих реакций.^{125, 181, 260} На аэрогеле TiO₂–SiO₂ энергия активации составляет 81 кДж·моль⁻¹, а на Ti-MMM — 60 кДж·моль⁻¹. Следовательно, окисление ТМФ пероксидом водорода в присутствии данных катализаторов протекает в кинетической области и не лимитируется диффузионными процессами. На ксерогеле TiO₂–SiO₂, имеющем существенно меньший размер пор, *E*_а = 29 кДж·моль⁻¹. Такое значение типично для процессов, контролируемых диффузией.²⁶⁰ Из этой корреляции выпадает Ti-SBA-15, активность которого, несмотря на большой размер мезопор, существенно меньше, чем активность остальных мезопористых титан-силикатов. Это, вероятно, обусловлено как низкой

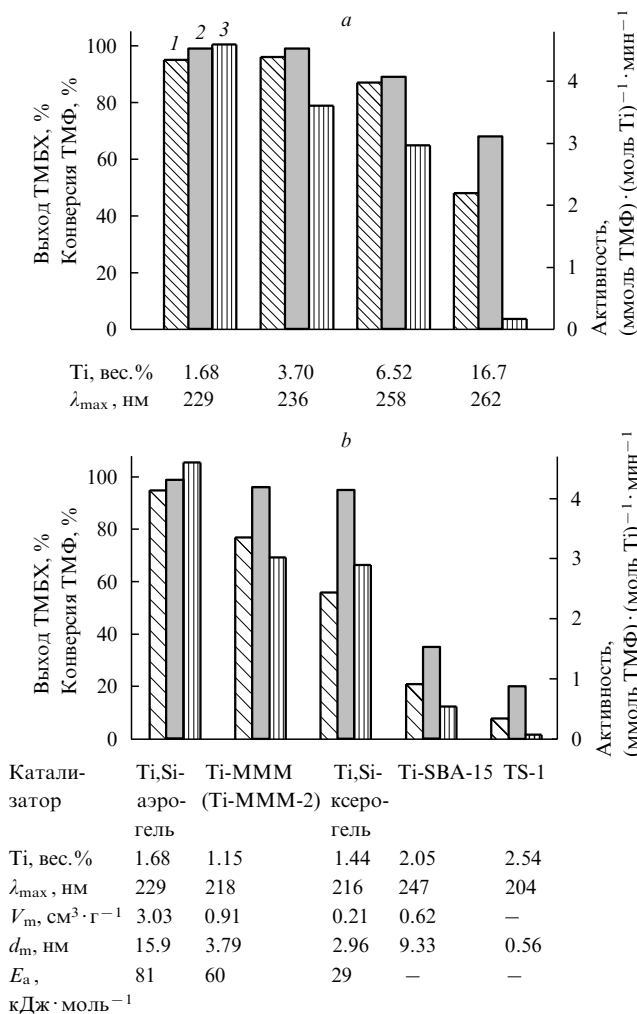


Рис. 15. Окисление 2,3,6-триметилфенола пероксидом водорода в присутствии аэрогелей $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с разным содержанием титана (а) и мезопористых титан-силикатов с близким содержанием титана (б).^{110, 116, 125, 126, 181}
Условия реакций: 0.1 моль · л⁻¹ ТМФ, 0.013 ммоль Ti, 0.35 моль · л⁻¹ H_2O_2 , 3 мл MeCN, 80°C.
1 — выход ТМБХ, 2 — конверсия ТМФ через 20 мин, 3 — активность.

степенью диспергирования титана, так и большой толщиной стенок данного материала, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования адсорбции молекул CO (см. раздел III.12).¹¹⁰ Важно отметить, что, как и в случае окисления алкенов, упорядоченность структуры мезопористого титан-силиката не является критическим фактором для его активности. Так, Ti-HMS активнее Ti-MCM-41,¹⁰⁴ а Ti-MMM-2 и Ti-MMM близки по активности,¹¹⁶ хотя по степени упорядоченности Ti-MCM-41 и Ti-MMM превосходят Ti-HMS и Ti-MMM-2 соответственно.

4. Эффективность использования H_2O_2

Активность мезопористых титан-силикатных катализаторов в реакциях окисления коррелирует со скоростью разложения H_2O_2 в отсутствие органического субстрата: аэрогель $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2 > \text{Ti-MMM} > \text{Ti-SBA-15}$ (рис. 16).²⁰⁴ Эффективность

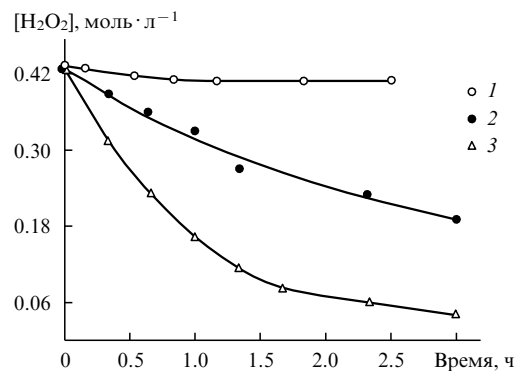


Рис. 16. Разложение H_2O_2 в присутствии Ti-SBA-15 (1), Ti-MMM (2) и аэрогеля $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ (3).²⁰⁴
Условия реакции: 1.29 ммоль H_2O_2 , 0.013 ммоль Ti, 3 мл MeCN, 80°C.

использования пероксида водорода (селективность по H_2O_2) оценивают по соотношению скоростей расходования H_2O_2 в целевой реакции окисления органического субстрата и в реакции непродуктивного разложения H_2O_2 на данном катализаторе. Поскольку это соотношение зависит от типа субстрата и/или от условий проведения реакции, от тех же параметров зависит и эффективность использования H_2O_2 (рис. 17). Чем активнее субстрат, тем выше эффективность использования H_2O_2 . Так, при окислении циклогексена и более нуклеофильного кариофиллена эффективность использования H_2O_2 составляет 45 и 75% соответственно.

Селективность по H_2O_2 является важной характеристикой каталитического процесса. Крупнотоннажные окислительные процессы нефтехимического синтеза обычно проводят при избытке органического субстрата (который, как правило, дешевле окислителя), чтобы повысить эффективность использования H_2O_2 . Однако в процессах тонкого химического синтеза субстрат, как правило, дороже окислителя, и часто оказывается экономически более выгодным использовать избыток H_2O_2 (часть которого непродуктивно разлагается), для того чтобы повысить конверсию субстрата и минимизировать расходы на выделение и очистку продуктов.^{26, 47} Эффективность использования H_2O_2 в ряде случаев удается повысить путем гидрофобизации поверхности мезопористых титан-силикатов.^{131, 133, 134, 182}

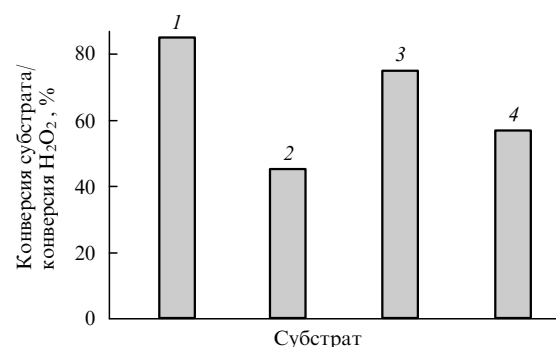


Рис. 17. Эффективность использования H_2O_2 в присутствии Ti-MMM в реакциях окисления различных субстратов.²⁰⁴
Субстрат: 1 — метилфенилсульфид (20°C), 2 — циклогексен (50°C), 3 — кариофиллен (50°C), 4 — 2,3,6-триметилфенол (80°C).

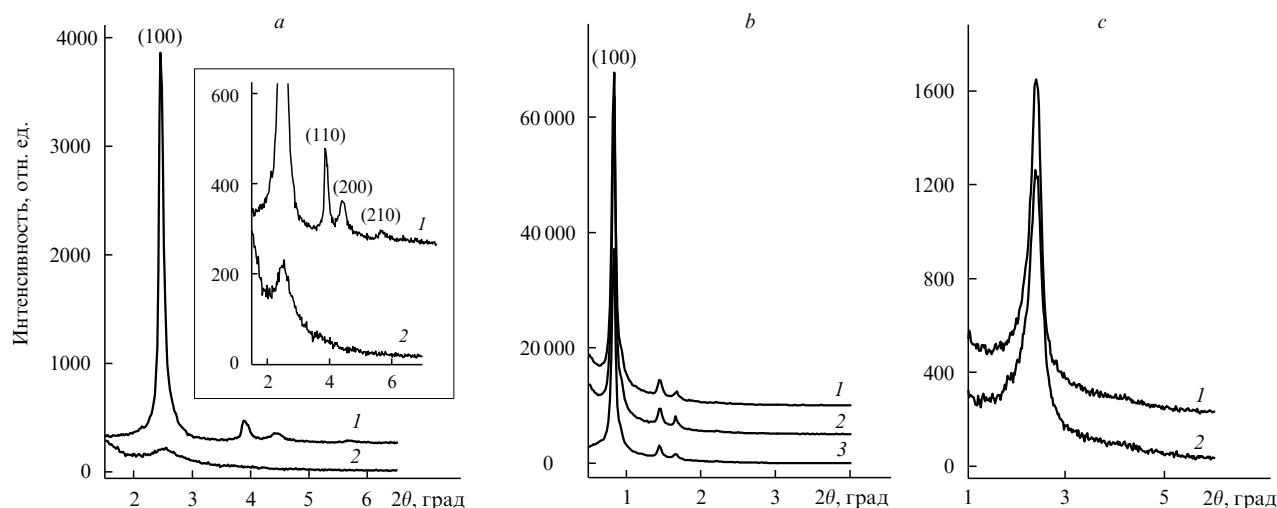


Рис. 18. Рентгенограммы Ti-MMM (a), Ti-SBA-15 (b) и Ti-MMM-2 (c) до обработки (1) и после обработки H_2O (2) и 30%-ным раствором H_2O_2 в MeCN (3).^{110, 116, 125}

5. Проблема устойчивости титан-силикатных катализаторов

Как уже говорилось, вымывание активного компонента и дезактивация катализатора являются одними из наиболее серьезных проблем в процессах жидкофазного окислительного катализа с использованием водного раствора H_2O_2 . Устойчивость титан-силикатов к вымыванию титана зависит как от свойств самого титан-силиката (степени диспергирования титана в силикатной матрице, толщины силикатной стенки, гидрофильности поверхности и др.), так и от условий проведения реакций (природы растворителя, концентрации H_2O_2 , температуры, состава образующихся продуктов и т.д.).¹²⁴ Так, наблюдалось вымывание титана из Ti-MCM-41 (см.^{122, 250}) и смешанных оксидов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (см.^{167, 203}) при использовании метанола в качестве растворителя. В то же время аэрогели и ксерогели $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$, а также Ti-MMM оказались устойчивыми к вымыванию титана в среде ацетонитрила.^{105, 106, 125, 126} Однако, несмотря на отсутствие вымывания титана, активность указанных катализаторов при их повторном использовании существенно уменьшалась.

Систематическое исследование факторов, влияющих на стабильность работы мезопористых титан-силикатных катализаторов при их многократном использовании, позволило установить, что основной причиной дезактивации Ti-MMM и смешанных оксидов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ является негативное влияние воды (водного раствора пероксида водорода) на гидрофильность поверхности катализаторов.^{106, 110, 125, 126} Методами малоугловой рентгеновской дифракции и адсорбции N_2 показано, что после обработки водой структура Ti-MMM разрушается (рис. 18). Методом рентгеновской дифракции подтверждено также разрушение структуры Ti-MCM-41 в ходе гидроксирования фенола¹²³ и при обработке катализатора парами воды.¹²¹ Уменьшение поверхности и объема мезопор в смешанных оксидах $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ наблюдалось после их обработки 30%-ным раствором H_2O_2 в MeCN.¹²⁶ Следствием разрушения пористой структуры является образование малоактивных в реакциях окисления «олигомеризованных» форм титана, что проявляется в необратимом длинноволновом сдвиге максимума полосы в УФ-ДО-спектрах Ti-MMM и смешанных оксидов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ после обработки их раствором H_2O_2 в MeCN (рис. 19). Методом УФ-ДО-спектроскопии было также зафиксировано появле-

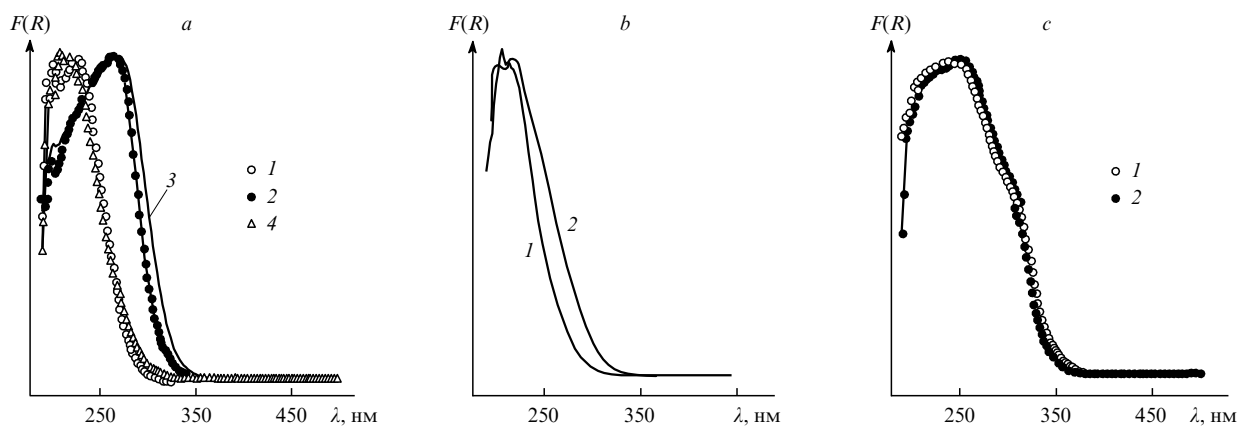


Рис. 19. УФ-ДО-Спектры Ti-MMM (1.89% Ti) (a),¹²⁵ Ti-MMM-2 (1.67% Ti) (b)¹¹⁶ и Ti-SBA-15 (2.05% Ti) (c).¹¹⁰

1 — до обработки, 2 — после обработки 30%-ным раствором H_2O_2 в MeCN; 3 — после второй обработки тем же раствором, 4 — после обработки 74%-ным раствором H_2O_2 в MeCN. Условия обработки: $1.3 \cdot 10^{-2}$ ммоль Ti, 0.35 моль $\cdot$ л $^{-1}$ H_2O_2 , 3 мл MeCN, 80°C, 1 ч.

ние «олигомеризованных» форм титана в цеолитах Ti-Beta и Ti-MWW после их использования в нескольких каталитических циклах,^{53, 68} Ti-MWW оказался несколько более устойчивым к пероксиду водорода, чем Ti-Beta. Аналогичный вывод о превращении в ходе окисления с использованием H₂O₂ изолированных атомов титана в многоатомные «олигомерные» группировки был сделан на основании анализа спектров XANES Ti-MCM-41 до и после реакции.^{123, 212}

Уменьшение концентрации воды при окислении ТМФ повышает стабильность катализатора, однако приводит к общему падению активности (рис. 20). Подобный эффект дает и гидрофобизация поверхности титан-силикатных катализаторов.²⁰⁴ Если снижение концентрации воды в системе положительно влияет на окисление малополярных субстратов (в частности, алкенов), то для эффективного окисления полярных субстратов требуется определенное количество H₂O. Вода участвует в формировании связей Ti—ОН, проявляющих высокую реакционную способность по отношению к H₂O₂,^{261, 262} и таким образом способствует образованию активного окисляющего агента — гидропероксокомплекса титана.^{43, 45, 263} Недавно было установлено,²⁶⁴ что вода способствует адсорбции H₂O₂ на титановых центрах образца TS-1.

В отличие от Ti-MMM, синтезированные в слабокислой среде Ti-MMM-2 и Ti-SBA-15 являются гидротермостабильными материалами. Согласно данным, полученным методом рентгеновской дифракции, структура Ti-MMM-2 и Ti-SBA-15 не меняется после их кипячения в воде в течение нескольких часов (см. рис. 18). После обработки образцов 30%-ным раствором H₂O₂ в ацетонитриле при 80°C УФ-ДО-спектр Ti-SBA-15 не изменяется, а в спектре Ti-MMM-2 наблюдается лишь незначительное уширение полосы (положение максимума полосы при этом остается прежним, см. рис. 18). Более того, если обработку пероксидом водорода проводить при более низкой температуре (например, при 20°C), УФ-ДО-спектр Ti-MMM-2 вообще не претерпевает изменений, что свидетельствует о сохранении первоначального состояния титана в образце. При обработке Ti-MMM-2 кипящей водой состояние титана также остается неизменным в отличие, например, от Ti-MMM¹²⁵ и Ti-TUD-1,¹⁰⁷ в УФ-ДО-спектрах которых наблюдается длинноволновый сдвиг полосы. В отличие от Ti-SBA-15, в образце Ti-MMM-2 силикатная стенка является достаточно тонкой, и титан в нем

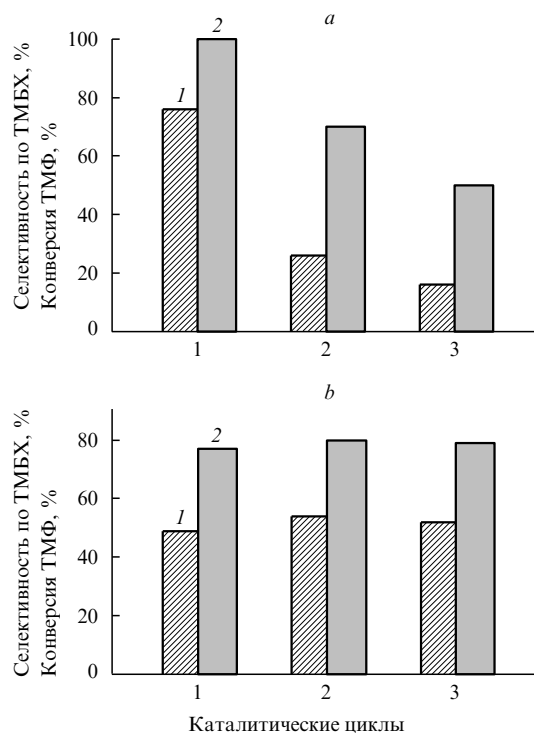


Рис. 20. Окисление 2,3,6-триметилфенола 30%-ным (a) и 84%-ным (b) растворами H₂O₂ в присутствии Ti-MMM (1.89% Ti).¹²⁵ Условия реакции см. в подписи к рис. 15. 1 — селективность по ТМБХ, 2 — конверсия ТМФ через 30 мин (a) и через 100 мин (b).

хорошо диспергирован, чем и определяется его высокая каталитическая активность, сравнимая с активностью гидролитически нестабильного Ti-MMM в первом цикле. Стабильность структуры обеспечивает и стабильность катализатора. Катализатор Ti-MMM-2, в отличие от Ti-MMM, может быть многократно использован в ходе реакции без потери активности (рис. 21), что позволяет считать его перспективным катализатором окисления крупных органических молекул.

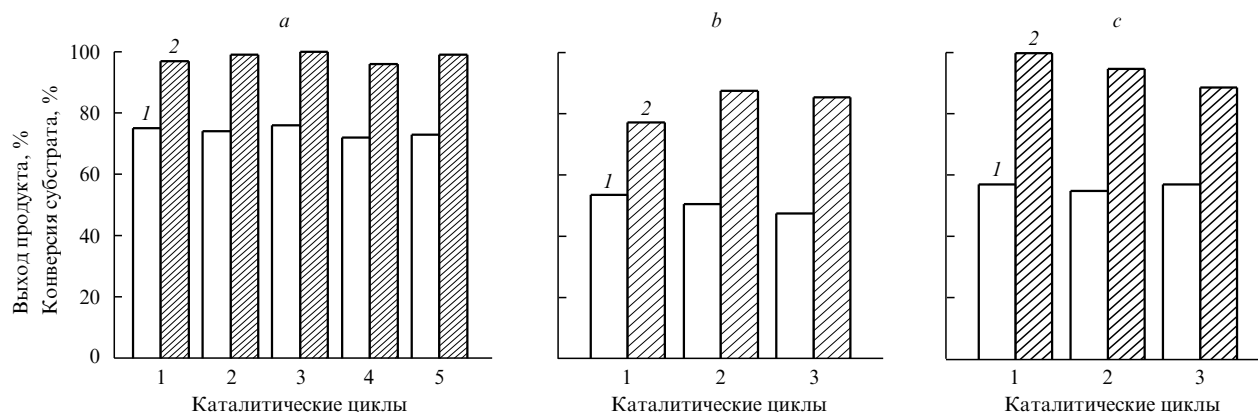


Рис. 21. Окисление метилфенилсульфида до соответствующего сульфоксида (a), кариофиллена до эпоксида (b) и 2,3,6-триметилфенола до 2,3,6-триметил-1,4-бензохинона (c) пероксидом водорода в присутствии Ti-MMM-2 (1.67% Ti).¹¹⁶ Условия реакции: a — 0.1 моль·л⁻¹ MeSPh, 0.12 моль·л⁻¹ H₂O₂, 6·10⁻³ ммоль Ti, MeCN, 20°C; b — 0.1 моль·л⁻¹ кариофиллена, 0.11 моль·л⁻¹ H₂O₂, 6·10⁻³ ммоль Ti, MeCN, 50°C; c — см. подпись к рис. 15. 1 — выход продукта, 2 — конверсия субстрата через 35 мин (a), 4 ч (b) и 30 мин (c).

В. Заключение

За последние 10 лет было синтезировано большое количество мезопористых титан-силикатов — как упорядоченных, так и аморфных — и разработана методология изучения их строения с помощью совокупности физико-химических методов. Использование методов малоугловой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота позволяет сделать выводы о макроструктуре данных материалов (размере мезопор, их форме и упаковке, степени упорядоченности, толщине силикатной стенки, размере частиц и т.д.). С помощью гравиметрических методов изучения адсорбции/десорбции воды, а также метода ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом можно оценить степень гидрофобности/гидрофильности поверхности титан-силикатных материалов. Применение совокупности спектроскопических методов (УФ-ДО, XANES, EXAFS, ИК, КР, РФЭС, ЭПР и некоторых других) дает информацию о строении активного титанового центра в том или ином катализаторе (степени его изолированности в силикатной матрице, координационном окружении). Метод ИК-спектроскопии с адсорбцией молекул СО служит для качественного сравнения доступности титана в разных материалах, однако разработка количественных методов оценки этого показателя еще впереди.

Мезопористые титан-силикаты благодаря подходящему размеру пор и большой удельной поверхности являются перспективными катализаторами окисления крупных органических молекул пероксидами. На таких катализаторах успешно проводят селективное окисление органических субстратов разных классов: алкенов в эпокисы и диолы; ненасыщенных спиртов, кетонов и эфиров в эпокисы; органических сульфидов в сульфокислоты и сульфоны, алкилфенолов в хиноны и дибензохиноны и т.д. Следует подчеркнуть, что при сравнении литературных данных о каталитической активности разных типов мезопористых титан-силикатов в реакциях окисления следует принимать во внимание характеристики конкретных катализаторов (содержание титана, содержание примесных ионов, толщину силикатной стенки, площадь поверхности, диаметр и объем мезопор и др.), а также условия проведения процесса. Чтобы делать выводы о причинах различной активности отдельных образцов, необходимо учитывать всю совокупность данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов.

Систематическое исследование взаимосвязей между структурными, текстурными и каталитическими свойствами мезопористых смешанных оксидов TiO_2 — SiO_2 , а также мезоструктурированных титан-силикатов показало, что основными факторами, определяющими их активность как катализаторов, являются степень диспергирования титана в силикатной матрице (степень его изолированности) и его доступность для реагентов, которая, в свою очередь, определяется размером пор и толщиной силикатной стенки. Такой фактор, как координационное число титана, по-видимому, играет меньшую роль в реакциях окисления водным пероксидом водорода, поскольку в присутствии воды тетраэдрический титан превращается в пяти- и шестикоординированный. Пока не найдены доказательства того, что упорядоченные мезопористые титан-силикаты превосходят по активности аморфные титан-силикаты с близким содержанием титана. Кислотно-основные свойства поверхности титан-силикатов могут сильно влиять на их активность и селективность в той или иной реакции. Систематическое изучение этого вопроса могло бы пролить свет на природу селективности мезопористых титан-силикатов при окислении субстратов разных классов.

Для большинства известных к настоящему моменту мезопористых титан-силикатов остро стоит проблема их

гидролитической нестабильности, которая сдерживает практическое использование этих материалов в процессах жидкофазного окисления различных субстратов водным раствором пероксида водорода. Одним из путей повышения стабильности структуры катализатора является гидрофобизация его поверхности. Гидрофобизированные катализаторы более активны при окислении неполярных и малополярных соединений (алканов, алкенов), чем негидрофобизированные. Однако в процессах окисления полярных субстратов (алкилфенолов, нафтолов) наблюдается прямо противоположная картина. Существенным прогрессом в решении проблемы гидролитической нестабильности мезопористых титан-силикатов стал синтез термогидростабильного катализатора Ti-MMM-2, который не уступает по активности Ti-MCM-41 и Ti-MMM, однако, в отличие от них, устойчив к воздействию воды.

Авторы выражают благодарность д.х.н. В.Б.Фенелонову и к.х.н. М.С.Мельгунову за ценные замечания, а также М.П.Ваниной за помощь при подготовке рукописи.

Литература

1. R.A.Sheldon, J.K.Kochi. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York, 1981
2. *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*. (Eds A.Mortreux, F.Petit). Reidel, Dordrecht, 1988
3. G.W.Parshall, S.D.Ittel. In *Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. (2nd Ed.). Wiley-Interscience, New York, 1992. P. 151
4. J.Haber. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 2*. (Eds G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp). VCH, Weinheim, 1997. P. 2253
5. A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*. (Ed. B.R.James). Kluwer Academic, Dordrecht, 2000
6. G.-J.Brink, I.W.C.E.Arends, R.A.Sheldon. *Science*, **287**, 1636 (2000)
7. J.H.Clark, C.N.Rhodes. *Clean Syntheses Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000
8. G.Centi, F.Cavani, F.Trifiro. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic; Plenum, New York, 2001
9. *Encyclopedia of Catalysis. Vol. 6*. (Ed. I.T.Horvath). Wiley-Interscience, New York, 2003
10. R.A.Sheldon. *Chem. Ind.*, 903 (1992)
11. R.A.Sheldon, J.Dakka. *Catal. Today*, **19**, 215 (1994)
12. G.Centi, M.Misono. *Catal. Today*, **41**, 287 (1998)
13. R.A.Sheldon, R.S.Downing. *Appl. Catal. A*, **189**, 163 (1999)
14. J.S.Rafelt, J.H.Clark. *Catal. Today*, **57**, 33 (2000)
15. W.F.Hölderich. *Catal. Today*, **62**, 115 (2000)
16. W.R.Sanderson. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1289 (2000)
17. B.M.Choudary, M.L.Kantam, P.L.Santhi. *Catal. Today*, **57**, 17 (2000)
18. I.I.Moiseev. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **127**, 1 (1997)
19. K.Sato, M.Aoki, R.Noyori. *Science*, **281**, 1646 (1998)
20. C.W.Jones. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999
21. *Peroxide Chemistry*. (Ed. W.Adam). Wiley-VCH, Weinheim, 2000
22. D.Mandelli, M.C.A.van Vliet, R.A.Sheldon, U.Schuchardt. *Appl. Catal. A*, **219**, 209 (2001)
23. G.Centi, S.Perathoner. *Catal. Today*, **77**, 287 (2003)
24. G.Grigoropoulou, J.H.Clark, J.A.Elings. *Green Chem.*, **5**, 1 (2003)
25. R.Noyori, M.Aoki, K.Sato. *Chem. Commun.*, 1977 (2003)
26. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. (Ed. G.Strukul). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston, 1992
27. J.Hagen. *Industrial Catalysis: a Practical Approach*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
28. R.A.Sheldon. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 151 (1997)
29. H.E.B.Lempers, R.A.Sheldon. *J. Catal.*, **175**, 62 (1998)

30. E.F.Murphy, T.Mallat, A.Baiker. *Catal. Today*, **57**, 115 (2000)
31. I.W.C.E.Arends, R.A.Sheldon. *Appl. Catal. A*, **212**, 175 (2001)
32. M.Ziolek. *Catal. Today*, **90**, 145 (2004)
33. D.T.On, D.Desplandier-Giscard, C.Danumah, S.Kaliaguine. *Appl. Catal. A*, **222**, 299 (2001)
34. *Catal Today*, **19** (Spec. Issue) (1994)
35. G.Bellussi, M.S.Rigutto. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, 177 (1994)
36. M.Hartmann, L.Kewvan. *Chem. Rev.*, **99**, 635 (1999)
37. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Р.К.Расцветаева. *Успехи химии*, **73**, 227 (2004)
38. Пат. 4410501 США; *Chem. Abstr.*, **95**, 206272 (1983); Пат. 4701428 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 158282 (1987)
39. Пат. 1001038 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **111**, 184844 (1989)
40. J.S.Reddy, R.Kumar. *J. Catal.*, **130**, 440 (1991)
41. B.Notari. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 413 (1988)
42. G.Bellussi, A.Carati, M.G.Clerici, G.Maddinelli, R.Millini. *J. Catal.*, **133**, 220 (1992)
43. M.G.Clerici, P.Ingallina. *J. Catal.*, **140**, 71 (1993)
44. F.Maspero, U.Romano. *J. Catal.*, **146**, 476 (1994)
45. B.Notari. *Adv. Catal.*, **41**, 253 (1996)
46. R.J.Saxton. *Top. Catal.*, **9**, 43 (1999)
47. M.G.Clerici. *Top. Catal.*, **13**, 373 (2000)
48. D.R.C.Huybrechts, L.De Bruycker, P.A.Jacobs. *Nature (London)*, **345**, 240 (1990)
49. J.S.Reddy, P.A.Jacobs. *Catal. Lett.*, **37**, 213 (1996)
50. M.A.Cambor, A.Corma, J.Perez-Pariente. *Zeolites*, **13**, 82 (1993)
51. T.Tatsumi, Q.H.Xia, N.Jappari. *Chem. Lett.*, 677 (1997)
52. A.Tuel. *Zeolites*, **15**, 236 (1995)
53. G.J.Kim, B.R.Cho, J.H.Kim. *Catal. Lett.*, **22**, 259 (1993)
54. P.Wu, T.Komatsu, T.Yashima. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316 (1996)
55. M.Diaz-Cabañas, L.A.Villaescusa, M.A.Cambor. *Chem. Commun.*, 761 (2000)
56. P.Wu, T.Tatsumi. *Chem. Commun.*, 897 (2001)
57. P.Wu, T.Tatsumi, T.Komatsu, T.Yashima. *J. Catal.*, **202**, 245 (2001)
58. P.Wu, T.Tatsumi. *J. Catal.*, **214**, 317 (2003)
59. P.Wu, T.Tatsumi. *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137 (2004)
60. A.Bhaumik, S.Samanta, N.K.Mal. *Microporous Mesoporous Mater.*, **68**, 29 (2004)
61. A.Corma, M.A.Cambor, P.Esteve, A.Martinez, J.P.Pariente. *J. Catal.*, **145**, 151 (1994)
62. V.Hulea, E.Dumitriu, F.Patcas, R.Ropot, P.Graffin, P.Moreau. *Appl. Catal. A*, **170**, 169 (1998)
63. J.C.van der Waal, M.S.Rigutto, H.van Bekkum. *Appl. Catal. A*, **167**, 331 (1998)
64. E.G.Derouane, G.J.Hutchings, W.F.Mbafor, S.M.Roberts. *New J. Chem.*, 797 (1998)
65. S.Krijnen, P.Sanchez, B.T.F.Jakobs, J.H.C.van Hooff. *Microporous Mesoporous Mater.*, **31**, 163 (1999)
66. W.Adam, A.Corma, T.I.Reddy, M.Renz. *J. Org. Chem.*, **62**, 3631 (1997)
67. M.Ogura, S.Nakata, E.Kikuchi, M.Matsukata. *J. Catal.*, **199**, 41 (2001)
68. A.Carati, C.Flego, E.Previde Massara, R.Millini, L.Carluccio, G.Bellussi. *Microporous Mesoporous Mater.*, **30**, 137 (1999)
69. A.Corma, M.T.Navarro, J.Perez-Pariente. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994)
70. Пат. 0655278A1 Европа; *Chem. Abstr.*, **122**, 171252 (1995)
71. Пат. 5783167 США; *Chem. Abstr.*, **129**, 148780 (1998)
72. T.Blasco, A.Corma, M.T.Navarro, J.P.Pariente. *J. Catal.*, **156**, 65 (1995)
73. P.T.Tanev, M.Chibwe, T.J.Pinnavaia. *Nature (London)*, **368**, 321 (1994)
74. A.Sayari. *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996)
75. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia. *Chem. Mater.*, **8**, 2068 (1996)
76. D.M.Antonelli, J.Y.Ying. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **1**, 523 (1996)
77. A.Corma. *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997)
78. A.Corma. *Top. Catal.*, **4**, 249 (1997)
79. T.Maschmeyer. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 71 (1998)
80. Пат. 5855864 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 142332 (1999)
81. M.Schneider, A.Baiker. *Catal. Today*, **35**, 339 (1997)
82. J.Y.Ying, C.P.Mehnert, M.S.Wong. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 56 (1999)
83. S.Biz, M.L.Ocelli. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **40**, 329 (1998)
84. X.Gao, I.E.Wachs. *Catal. Today*, **51**, 233 (1999)
85. M.Dusi, T.Mallat, A.Baiker. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42**, 213 (2000)
86. Y.H.Yue, A.Gedeon, J.-L.Bonardet, N.Melosh, J.-B.D.Espinose, J.Fraissard. *Chem. Commun.*, 1967 (1999)
87. A.Tuel. *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 151 (1999)
88. В.Н.Романников, С.Д.Кирик, Л.А.Соловьев, А.Н.Шмаков, А.Ю.Деревянкин, В.Б.Фенелонов, О.А.Холдеева, О.Б.Лапина, Е.А.Паукштис. *Кинетика и катализ*, **42**, 938 (2001)
89. В.Б.Фенелонов. *Химия и жизнь*, (11), 8 (2001)
90. P.Selvam, S.K.Bhatia, C.G.Sonwane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3237 (2001)
91. D.E.De Vos, M.Dams, B.F.Sels, P.A.Jacobs. *Chem. Rev.*, **102**, 3615 (2002)
92. T.Maschmeyer, F.Rey, G.Sankar, J.M.Thomas. *Nature (London)*, **378**, 159 (1995)
93. W.S.Ahn, D.H.Lee, J.H.Kim, G.Seo, R.Ryoo. *Appl. Catal. A*, **181**, 39 (1999)
94. C.Cativiela, J.M.Fraile, J.I.Garcia, J.A.Mayoral. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **112**, 259 (1996)
95. M.S.Morey, S.O'Brien, S.Schwarz, G.D.Stucky. *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000)
96. Z.Luan, L.Kevan. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 337 (2001)
97. J.M.Fraile, J.I.Garcia, J.A.Mayoral, E.Vispe. *J. Catal.*, **189**, 40 (2000)
98. J.M.Fraile, J.I.Garcia, J.A.Mayoral, E.Vispe, D.R.Brown, M.Naderi. *Chem. Commun.*, 1510 (2001)
99. A.Tuel, L.G.Hubert-Pfalzgraf. *J. Catal.*, **217**, 343 (2003)
100. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck. *Nature (London)*, **359**, 710 (1992)
101. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, B.Higgins, J.L.Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
102. W.Zhang, T.J.Pinnavaia. *Catal. Lett.*, **38**, 261 (1996)
103. K.A.Koyano, T.Tatsumi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 145 (1996)
104. W.Zhang, M.Fröba, J.Wang, P.T.Tanev, J.Wong, T.J.Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9164 (1996)
105. O.A.Kholdeeva, A.Yu.Derevyankin, A.N.Shmakov, N.N.Trukhan, E.A.Paukshtis, A.Tuel, V.N.Romannikov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 417 (2000)
106. N.N.Trukhan, A.Yu.Derevyankin, A.N.Shmakov, E.A.Paukshtis, O.A.Kholdeeva, V.N.Romannikov. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 603 (2001)
107. Z.Shan, J.C.Jansen, L.Marchese, T.Maschmeyer. *Microporous Mesoporous Mater.*, **48**, 181 (2001)
108. S.A.Bagshaw, E.Pouzet, T.J.Pinnavaia. *Science*, **269**, 1242 (1995)
109. B.J.Aronson, C.F.Blanford, A.Stein. *Chem. Mater.*, **9**, 2842 (1997)
110. N.N.Trukhan, V.N.Romannikov, A.N.Shmakov, M.P.Vanina, E.A.Paukshtis, V.I.Bukhtiyarov, V.V.Kriventsov, I.Yu.Danilov, O.A.Kholdeeva. *Microporous Mesoporous Mater.*, **59**, 73 (2003)
111. B.L.Newalkar, J.Olanrewaju, S.Komarneni. *Chem. Mater.*, **13**, 552 (2001)
112. F.Chiker, J.-F.Nogier, F.Launay, J.-L.Bonardet. *Appl. Catal. A*, **243**, 309 (2003)
113. Y.Chen, Y.Huang, J.Xiu, X.Han, X.Bao. *Appl. Catal. A*, **273**, 185 (2004)
114. F.Chiker, G.Lapisardi, F.Launay, J.-F.Nogier, J.-L.Bonardet. *Catal. Commun.*, **5**, 247 (2004)
115. D.Ji, T.Ren, L.Yan, J.Suo. *Mater. Lett.*, **57**, 4474 (2003)
116. O.A.Kholdeeva, M.S.Melgunov, A.N.Shmakov, N.N.Trukhan, V.V.Kriventsov, V.I.Zaikovskii, V.N.Romannikov. *Catal. Today*, **91–92**, 205 (2004)
117. Q.Huo, R.Leon, P.M.Petroff, G.D.Stucky. *Science*, **268**, 1324 (1995)

118. Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff, F.Schüth, G.D.Stucky. *Nature (London)*, **368**, 317 (1994)
119. D.M.Antonelli, J.Y.Ying. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 426 (1996)
120. V.B.Fenelonov, A.Yu.Derevyankin, S.D.Kirik, L.A.Solovoyov, A.N.Shmakov, J.-L.Bonardet, A.Gedeon, V.N.Romannikov. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 33 (2001)
121. K.A.Koyano, T.Tatsumi. *Microporous Mater.*, **10**, 259 (1997)
122. L.Y.Chen, G.K.Chuah, S.Jaenicke. *Catal. Lett.*, **50**, 107 (1998)
123. C.H.Rhee, J.S.Lee. *Catal. Lett.*, **40**, 261 (1996)
124. Y.Deng, C.Lettmann, W.F.Maier. *Appl. Catal. A*, **214**, 31 (2001)
125. N.N.Trukhan, V.N.Romannikov, E.A.Paukshtis, A.N.Shmakov, O.A.Kholdeeva. *J. Catal.*, **202**, 110 (2001)
126. O.A.Kholdeeva, N.N.Trukhan, M.P.Vanina, V.N.Romannikov, V.N.Parmon, J.Mrowiec-Bialoń, A.B.Jarzebski. *Catal. Today*, **75**, 203 (2002)
127. Пат. 5958368 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 230626 (1999)
128. C.Noda Pérez, E.Moreno, C.A.Henriques, S.Valange, Z.Gabelica, J.L.F.Monteiro. *Microporous Mesoporous Mater.*, **41**, 137 (2000)
129. R.Mokaya. *Chem. Commun.*, 933 (2001)
130. L.Chen, T.Horiuchi, T.Mori, K.Maeda. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1216 (1999)
131. M.B.D'Amore, S.Schwarz. *Chem. Commun.*, 121 (1999)
132. X.S.Zhao, G.Q.Lu. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1556 (1998)
133. A.Corma, M.Domine, J.A.Gaona, J.L.Jorda, M.T.Navarro, F.Rey, J.Perez-Pariente, J.Tsuji, B.McCulloch, L.T.Neneth. *Chem. Commun.*, 2211 (1998)
134. T.Tatsumi, K.K.Koyano, N.Igarashi. *Chem. Commun.*, 325 (1998)
135. A.Bhaumik, T.Tatsumi. *J. Catal.*, **189**, 31 (2000)
136. K.A.Koyano, T.Tatsumi, Y.Tanaka, S.Nakata. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9436 (1997)
137. J.Bu, H.-K.Rhee. *Catal. Lett.*, **65**, 141 (2000)
138. M.L.Peña, V.Dellarocca, F.Rey, A.Corma, S.Coluccia, L.Marchese. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 345 (2001)
139. M.Chatterjee, H.Hayashi, M.Saito. *Microporous Mesoporous Mater.*, **57**, 143 (2003)
140. R.H.P.R.Poladi, C.C.Landry. *Microporous Mesoporous Mater.*, **52**, 11 (2002)
141. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia. *Science*, **267**, 865 (1995)
142. Пат. 2001043901 США; *Chem. Abstr.*, **135**, 332956 (2001)
143. D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998)
144. J.M.Kim, G.D.Stucky. *Chem. Commun.*, 1159 (2000)
145. S.-S.Kim, T.R.Pauly, T.J.Pinnavaia. *Chem. Commun.*, 1661 (2000)
146. Пат. 6391278 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 142332 (2002)
147. S.A.Bagshaw. *Chem. Commun.*, 1785 (1999)
148. Пат. 2229930 РФ; *Бюл. изобрет.*, (16) (2004)
149. A.Belhekar, M.Agashe, H.Soni, S.Sathaye, N.Jacob, J.Thundamadathil. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2605 (2000)
150. K.-K.Kang, C.-H.Park, W.-S.Ahn. *Catal. Lett.*, **59**, 45 (1999)
151. W.-S.Ahn, N.-K.Kim, S.-Y.Jeong. *Catal. Today*, **68**, 83 (2001)
152. A.Thangaraj, S.Sivasanker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 123 (1992)
153. J.E.Haskouri, S.Cabrera, M.Gutierrez, A.Beltran-Porter, D.Beltran-Porter, M.D.Marcos, P.Amoros. *Chem. Commun.*, 309 (2001)
154. Y.Luo, G.Z.Lu, Y.L.Guo, Y.S.Wang. *Catal. Commun.*, **3**, 129 (2002)
155. T.E.W.Nießen, J.P.M.Niederer, T.Gjervan, W.F.Hölderich. *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 67 (1998)
156. C.-Y.Chen, S.L.Burkett, H.-X.Li, M.E.Davis. *Microporous Mater.*, **2**, 27 (1993)
157. A.Firouzi, D.Kumar, L.M.Bull, T.Besier, P.Sieger, Q.Huo, S.A.Walker, J.A.Zasadzinski, C.Glinka, J.Nicol, D.Magnolese, G.D.Stucky, B.F.Chmelka. *Science*, **267**, 1138 (1995)
158. A.Steel, S.W.Carr, M.W.Anderson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571 (1994)
159. A.Monnier, F.Schüth, Q.Huo, D.Kumar, D.Magnolese, R.S.Maxwell, G.D.Stucky, M.Krishnamurty, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.F.Chmelka. *Science*, **261**, 1299 (1993)
160. J.B.Miller, S.T.Johnston, E.I.Ko. *J. Catal.*, **150**, 311 (1994)
161. J.B.Miller, E.I.Ko. *J. Catal.*, **159**, 58 (1996)
162. G.M.Pajonk. *Catal. Today*, **35**, 319 (1997)
163. M.Schneider, A.Baiker. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 515 (1995)
164. D.C.M.Dutoit, M.Schneider, A.Baiker. *J. Catal.*, **153**, 165 (1995)
165. Пат. 5935895 США; *Chem. Abstr.*, **125**, 36299 (1999)
166. R.Hutter, D.C.M.Dutoit, T.Mallat, M.Schneider, A.Baiker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 163 (1995)
167. R.Hutter, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **153**, 177 (1995)
168. D.C.Dutoit, M.Schneider, R.Hutter, A.Baiker. *J. Catal.*, **161**, 651 (1996)
169. D.C.Dutoit, U.Göbel, M.Schneider, A.Baiker. *J. Catal.*, **164**, 433 (1996)
170. L.Delattre, F.Babonneau. *Chem. Mater.*, **9**, 2385 (1997)
171. F.Garbassi, L.Balducci. *Microporous Mesoporous Mater.*, **47**, 51 (2001)
172. S.Hu, R.J.Willey, B.Notari. *J. Catal.*, **220**, 240 (2003)
173. Р.Айлер. *Химия кремнезема*. (Под ред. В.П.Прянишникова). Мир, Москва, 1982
174. C.J.Brinker, G.W.Scherer. *Sol–Gel Science — the Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Academic Press, San Diego, 1990
175. R.D.Gonzalez, T.Lopez, R.Gomes. *Catal. Today*, **35**, 293 (1997)
176. F.Mizukami, S.Niwa, M.Toba, T.Tsuchiya, K.Shimizu, S.Imai, J.Imamura. In *Preparation of Catalysts IV*. (Eds B.Delmon, P.Granger, P.A.Jacobs, G.Ponselet). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 45
177. C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, C.S.Ashley. *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47 (1982)
178. C.A.Müller, M.Schneider, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **192**, 448 (2000)
179. C.Beck, T.Mallat, T.Bürgi, A.Baiker. *J. Catal.*, **204**, 428 (2001)
180. Пат. 2196764 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2) (2003)
181. J.Mrowiec-Bialoń, A.B.Jarzebski, O.A.Kholdeeva, N.N.Trukhan, V.I.Zaikovski, V.V.Kriventsov, Z.Olejniczak. *Appl. Catal. A*, **273**, 47 (2004)
182. F.Figueras, H.Kochkar. *Catal. Lett.*, **59**, 79 (1999)
183. C.A.Müller, M.Maciejewski, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **184**, 280 (1999)
184. C.A.Müller, R.Deck, T.Mallat, A.Baiker. *Top. Catal.*, **11/12**, 369 (2000)
185. C.A.Müller, M.Schneider, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **189**, 221 (2000)
186. J.L.Sotelo, R.VanGrieken, C.Martos. *Chem. Commun.*, 549 (1999)
187. Y.Deng, W.F.Maier. *J. Catal.*, **199**, 115 (2001)
188. Пат. 0791558A1 Европа; *Chem. Abstr.*, **127**, 207681 (1997)
189. R.Millini, E.P.Massara, G.Perego, G.Bellussi. *J. Catal.*, **137**, 497 (1992)
190. C.H.Rhee, J.S.Lee. *Catal. Today*, **38**, 213 (1997)
191. L.A.Solovoyov, S.D.Kirik, A.N.Shmakov, V.N.Romannikov. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 17 (2001)
192. S.A.Bagshaw. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 381 (1998)
193. Е.Г.Коденев, А.Н.Шмаков, А.Ю.Деревянкин, А.В.Носов, В.Н.Романиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1685 (2000)
194. V.B.Fenelonov, V.N.Romannikov, A.Yu.Derevyankin. *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 57 (1999)
195. M.D.Alba, A.I.Becerro, J.Klinowski. *Faraday Trans.*, 849 (1996)
196. R.S.Drago, S.C.Dias, J.M.McGilvray, A.L.M.L.Mateus. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1508 (1998)
197. G.N.Vayssilov. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39** (3), 209 (1997)
198. X.S.Zhao, G.Q.Lu, A.J.Whittaker, G.J.Millar, H.Y.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997)
199. P.Schmidt-Winkel, P.Yang, D.I.Margolese, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *Adv. Mater.*, **11**, 303 (1999)
200. K.Kosuge, P.S.Singh. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3563 (1999)
201. P.J.Rainho, J.Rocha, L.D.Carlos, R.M.Almeida. *J. Mater. Res.*, **16**, 2369 (2001)
202. D.M.Pickup, G.Mountjoy, G.W.Wallidge, R.Anderson, J.M.Cole, R.J.Newport, M.E.Smith. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1299 (1999)
203. R.Hutter, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **157**, 665 (1995)
204. Н.Н.Трухан. Дис. канд. хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2003
205. G.Petrini, A.Cesana, G.De Alberti, F.Genoni, G.Leofanti, M.Paclovan, G.Paparratto, P.Rofia. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 761 (1991)
206. M.R.Boccuti, K.M.Rao, A.Zecchina, V.Leofanti, G.Petrini. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 133 (1989)

207. E.Geobaldo, S.Bordiga, A.Zecchina, E.Giamello, G.Leofanti, G.Petrini. *Catal. Lett.*, **16**, 109 (1992)
208. S.Bordiga, S.Coluccia, C.Lamberti, L.Marchese, A.Zecchina, F.Boscherini, F.Buffa, F.Genoni, G.Leofanti, G.Petrini, G.Vlaic. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4125 (1994)
209. L.Marchese, E.Gianotti, V.Dellarocca, T.Maschmeyer, F.Rey, S.Coluccia, J.M.Thomas. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 585 (1999)
210. S.Klein, S.Thorimbert, W.F.Maier. *J. Catal.*, **163**, 476 (1996)
211. J.Weitkamp, S.Ernst, E.Roland, G.F.Thiele. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 763 (1997)
212. A.Hagen, K.Schueler, F.Roessner. *Microporous Mesoporous Mater.*, **51**, 23 (2002)
213. M.D.Alba, Z.Luan, J.Klinowski. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2178 (1996)
214. Z.Liu, R.J.Davis. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1253 (1994)
215. V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, M.V.Tsodikov, J.A.Navio, G.M.Restrepo, M.Macias. *Nucl. Instrum. Methods A*, **470**, 347 (2001)
216. F.Farges, G.E.Brown Jr., J.J.Rehr. *Phys. Rev. B*, **56**, 1809 (1997)
217. A.Muñoz-Paez, P.Malet. *Appl. Surf. Sci.*, **56**, 873 (1992)
218. S.Pei, G.W.Zajac, J.A.Kaduk, J.Faber, B.I.Boyanov, D.Duck, D.Fazzini, T.I.Morrison, D.S.Yang. *Catal. Lett.*, **21**, 333 (1993)
219. G.M.Ingo, S.Dire, F.Babonneau. *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**, 230 (1993)
220. *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*. (Eds B.M.Weckhuysen, P.Van Der Voort, G. Catana). Leuven University Press, Leuven, 2000
221. C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer, Eden Praier, 1979
222. J.Willey. In *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Vol. 1*. (2nd Ed.). (Eds D.Briggs, M.P.Seah). Wiley, Chichester, 1990
223. A.Tuel, J.Diab, P.Gelin, M.Dufaux, J.-F.Dutel, Y.B.Taarit. *J. Mol. Catal.*, **63**, 95 (1990)
224. A.Ghorbel, A.Tuel, E.Jorda, Y.B.Taarit, C.Naccache. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 471 (1995)
225. A.M.Prakash, H.M.Sung-Suh, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **102**, 857 (1998)
226. K.Chaudhari, R.Bal, D.Srinivas, A.J.Chandwadkar, S.Sivasanker. *Microporous Mesoporous Mater.*, **50**, 209 (2001)
227. L.Bonoldi, C.Busetto, A.Congiu, G.Marra, G.Ranghino, M.Salvalaggio, G.Spano, E.Giamello. *Spectrochim. Acta, Part A*, **58**, 1143 (2002)
228. K.Chaudhari, D.Srinivas, P.Ratnasamy. *J. Catal.*, **203**, 25 (2001)
229. D.Srinivas, P.Manikandan, S.C.Laha, R.Kumar, P.Ratnasamy. *J. Catal.*, **217**, 160 (2003)
230. M.Schraml-Marth, K.L.Walther, A.Wokaun, B.E.Handy, A.Baiker. *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 93 (1992)
231. J.M.Miller, L.J.Lakshmi. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6465 (1998)
232. H.Knözinger, S.Huber. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2047 (1998)
233. D.V.Kozlov, E.A.Paukshtis, E.N.Savinov. *Appl. Catal. B*, **24**, L7 (2000)
234. A.Fernandez, J.Leyrer, A.R.Gonzalez-Elipe, G.Munuera, H.Knozinger. *J. Catal.*, **112**, 489 (1988)
235. M.Besson, M.C.Bonnet, P.Gallezot, I.Tkatchenko, A.Tuel. *Catal. Today*, **51**, 547 (1999)
236. A.Corma, M.T.Navarro, J.Perez-Pariente, F.Sanchez. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 69 (1994)
237. D.T.On, M.P.Kapoor, P.N.Joshi, L.Bonneviot, S.Kaliaguine. *Catal. Lett.*, **44**, 171 (1997)
238. C.Berlini, M.Guidotti, G.Moretti, R.Psaro, N.Ravasio. *Catal. Today*, **60**, 219 (2000)
239. S.Gontier, A.Tuel. *J. Catal.*, **157**, 124 (1995)
240. A.Corma, M.Iglesias, F.Sanchez. *Catal. Lett.*, **39**, 153 (1996)
241. V.Hulea, F.Fajula, J.Bousquet. *J. Catal.*, **198**, 179 (2001)
242. S.K.Mohapatra, F.Hussain, P.Selvam. *Catal. Commun.*, **4**, 57 (2003)
243. A.Sorokin, A.Tuel. *Catal. Today*, **57**, 45 (2000)
244. S.C.Laha, R.Kumar. *Microporous Mesoporous Mater.*, **53**, 163 (2002)
245. C.A.Muller, M.Schneider, A.Gisler, T.Mallat, A.Baker. *Catal. Lett.*, **64**, 9 (2000)
246. A.Gisler, C.A.Muller, M.Schneider, T.Mallat, A.Baker. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 1637 (2000)
247. M.Dusi, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **173**, 423 (1998)
248. M.Dusi, T.Mallat, A.Baiker. *J. Catal.*, **187**, 191 (1999)
249. C.Berlini, G.Ferraris, M.Guidotti, G.Moretti, R.Psaro, N.Ravasio. *Microporous Mesoporous Mater.*, **44–45**, 595 (2001)
250. L.J.Davis, P.McMorn, D.Bethell, P.C.Bulman Page, F.King, F.E.Hancock, G.J.Hutchings. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**, 243 (2001)
251. R.Hutter, T.Mallat, A.Peterhans, A.Baiker. *J. Catal.*, **172**, 427 (1997)
252. R.Hutter, T.Mallat, A.Peterhans, A.Baiker. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **138**, 241 (1999)
253. M.Guidotti, N.Ravasio, R.Psaro, E.Gianotti, L.Marchese, S.Coluccia. *Green Chem.*, **5**, 421 (2003)
254. L.Y.Chen, G.K.Chuah, S.Jaenicke. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **132**, 281 (1998)
255. J.S.Reddy, A.Sayari. *Appl. Catal. A*, **128**, 231 (1995)
256. C.B.Khow, M.E.Davis. *J. Catal.*, **151**, 77 (1995)
257. M.Guidotti, N.Ravasio, R.Psaro, G.Ferraris, G.Moretti. *J. Catal.*, **214**, 242 (2003)
258. R.S.Reddy, J.S.Reddy, R.Kumar, P.Kumar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 84 (1992)
259. R.J.Mahalingam, P.Selvam. *Chem. Lett.*, 455 (1999)
260. H.H.Трухан, О.А.Холдеева. *Кинетика и катализ*, **44**, 378 (2003)
261. O.A.Kholdeeva, G.M.Maksimov, R.I.Maksimovskaya, L.A.Kovaleva, M.A.Fedotov, V.A.Grigoriev, C.L.Hill. *Inorg. Chem.*, **39**, 3828 (2000)
262. O.A.Kholdeeva, T.A.Trubitsina, G.M.Maksimov, A.V.Golovin, R.I.Maksimovskaya. *Inorg. Chem.*, **44**, 1635 (2005)
263. M.G.Clerici. *Appl. Catal.*, **68**, 249 (1991)
264. F.Bonino, A.Damin, G.Ricchiardi, M.Ricci, G.Spano, R.D.Aloisio, A.Zecchina, C.Lamberti, C.Prestipino, S.Bordiga. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3573 (2004)

MESOPOROUS TITANIUM SILICATES AS CATALYSTS FOR THE LIQUID-PHASE SELECTIVE OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS

O.A.Kholdeeva, N.N.Trukhan

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(3833)30–9573

The data on the synthesis, physicochemical and catalytic properties of mesoporous titanium silicate materials published to date are surveyed. The relationship between the structure of these materials and their catalytic properties in the liquid-phase selective oxidation of organic compounds with peroxides is considered. The emphasis is placed on the problems of stability of mesoporous titanium silicate catalysts and the possibility of their recycling.

Bibliography — 264 references.

Received 19th May 2005