제 2 회 : 티타늄을 비롯한 redox 메조포어 분자체 합성, 물성 분석 및 촉매 반응 개요.

1980년대 중반에 Enichem에서 개발한 티타늄실리케이트-1(TS-1)은 H_2O_2 존재 하에서 상대적으로 작은 크기의 유기분자의 선택적인 산화반응에 우수한 촉매로 알려져 있다 [1, 2]. 후에 세공이 보다 큰 Ti-Beta가 합성되었지만[3], 응용성은 여전히 7Å보다 작은 분자에 제한되었다. 곧 Mobil사에서 M41S 물질을 합성하였고, 마침내 35 Å보다 큰 규칙적인 세공구조를 갖는 티타늄을 함유한 메조포러스 물질이 합성되었다. 곧 이어서 메조포러스 분자체의 합성은 그들의 골격이나 세공 벽 표면에 다양한 산화/환원 금속이나 금속착화물을 결합시키는 노력으로 상당히 확장되었다. Blasco 등[4]은 Ti와 Si 알콕사이트 전구체 혼합물을 양성 계면활성제와 같이 408K 에서 수열 합성하여 일련의 Ti-MCM 41 만들었다. Ti-MCM41 촉매는 α-terpineol, 1-naphthol, norbornylene, cyclododecanol, 2,6 DTBP(di-tert-butyl phenol) 와 심지어 유기황화물과 같이 큰 화학 물질에 대한 산화반응에 있어서 마이크로포러스한 물질에 비해 상당히 우수한 산화 효율을 보여준다[5-7]. 한편 Tanev [8]등은 상온에서 중성 1차 아민 계면활성제를 구조 배향제(template)로 사용하여 Ti-HMS 를 만들었다. 2,6 DTBP산화반응에 대해서, Ti-HMS는 Ti-MCM41보다 상당히 활성이 높고, 이는 HMS의 결정크기가 작고 입자 간의 세공 공간(textual mesopore)이 넓어서 이로 인해 반응물/생성물의 확산저항이 작기 때문이다. Textual 메조포어 부피는 ,10-30 nm의 세공 범위에서, Ti-HMS의 경우에 Ti-MCM-41의 0.03 ml/g 과 비교하여 1.11 ml/g 나 되었다[9]. Ti-HMS는 또한 Ti-MCM 41 과 비교하여 보다 좋은 H_2O_2 선택도를 보여준다[6]. Ti-HMS 는 산화반응과 루이스 산점을 함께 이용하여 α-pinene 으로부터 향료인 santalol 의 중간체인 campholenic aldehyde 의 일단계 합성에도 적용된다[10]. 또한 3차원 세공구조를 갖는 Ti-MCM-48의 경우에는 1차원세공 구조를 갖는 Ti-MCM-41보다 H_2O_2를 사용한 큰 알킨의 에폭시화 반응에 활성이 보다 좋은 것으로 알려져 있다 [11,12].

직접합성 경로를 통해 구조 안으로 티타늄을 성공적으로 도입시킨 것은 보통 XRD 결과에서 2-4 Å의 단위 격자 상수가 확장되고, 세공의 벽 두께가 증가하는 것을 관찰함으로써 알 수 있으며, 이 때 벽 두께의 계산은 단위 격자 상수와 세공크기의 차이로부터 추정할 수 있다. 한편 소성된 시료의 세공크기는 대부분의 경우에 Ti 결합 후에도 일정하게 유지된다. Ti 결합에 의한 벽 구조의 교차 결합이 강화되는 것은 ^{29}Si MAS NMR spectra 에서 Q^4 계열이 증가하는 것으로 알 수 있다[9]. IR spectra에서 약 960 cm^{-1} 에서 나타나는 띠의 존재는 순수한 실리카 물질에서도 또한 발견되므로 Ti 결합에 대한 결정적이 증거로는 고려할 수 없다. 그러나, 800 cm^{-1} 에서의 SiO_4 의

대칭 신축 진동에 대한 960 cm^{-1} 의 띠 비율은 순수한 실리카 물질보다 Ti 가 결합된 메조포러스 물질에서 높다[6]. 고온의 소성 처리 후에도 960 cm^{-1} IR 띠가 변화가 없는 것은 메조구조에 Ti 결합이 유지된다는 간접적 증거이며, 순수한 실리카에 존재하는 $Si\text{-}O^{-}$ 는 그처럼 강한 조건에서 응축 소멸된다. Ti 가 결합된 메조포러스 물질에 대한 UV-Vis diffuse reflectance spectra는 약 220 nm 에서 흡수 띠가 나타나고 250-320 nm 의 범위에서 약한 둔덕이 나타난다. 220nm 의 띠는 금속 전하전이에 대한 사면체 티타늄(IV) 리간드의 산소 때문으로 알려져 있다. TS-1에 있어서 배열된 실리케이트 구조에서 고립된 사면체 Ti(IV) 원소는 212 nm 에서 흡수 띠를 생성하게 되고, 높은 파장으로의 약간의 전이는 Ti의 구형 배위에 흡수된 물 분자의 존재때문에 발생한다 [9]. 270nm에서의 둔덕은 실리콘이 많은 비결정상에서의 Ti-O-Ti 띠를 포함하는 소 중합체(oligomerized) octahedral구조의 Ti원자에 기인하고, 이는 Ti 함량이 증가하면 보다 현저해 진다. 330 nm 에서 흡수 띠가 나타나지 않는 것은 시료에 anatase 상이 없음을 의미한다. Ti(IV)의 사면체 배위에 대한 XPS spectrum 은 459.8 eV에서 Ti ($2P_{3/2}$)의 결합에너지를 보여주고, 반면에 산화티타늄의 팔면체 배위의 Ti 는 458.6 eV 에서 결합에너지를 보여준다[6]. XANES 과 EXAFS 분석은 [4] 티타늄 주변의 화학적이고 구조적인 환경의 유용한 정보를 준다. Ti-K edge의 XANES는 4968 eV에서 Ti의 사면체 배위에 대한 강한 pre-edge 피크를 발생시키는 데 반하여 anatase와 rutile의 고도로 대칭적인 팔면체 환경에 있는 Ti 는 세 개의 약한 파장모양의 pre-edge 피크를 보여준다. 사면체 위치의 Ti에 부착된 수분이 탈착되면, 낮은 에너지에서 보다 날카롭고 강한 pre-edge 피크가 XANES spectrum에서 관찰된다. 다양한 티타늄함유 화합물의 EXAFS분석에서 보고된 바에 의하면, 팔면체 배위에서의 Ti-O의 거리는 0.194-0.196 nm 범위가 되고 이에 반해 사면체 Ti-O 거리는 0.180-0.186 nm가 된다. 또한 Ti 함유 메조포러스 물질은 77K에서 γ-irradiation에 의한 열적 활성처리 후의 ESR spectroscopy로 검사 할 수 있다. g_{II} =1.971 와 $g_{\perp}$ =1.901의 축 방향 신호는 사면체 위치에서 3가의 Ti로 부터 발생하는 것으로 생각되며, 반하여 역 g 수치에 의해 측정된 ESR 신호 g_{II} =1.898 와 $g_{\perp}$ =1.967 는 변형된 팔면체의 대칭성의 Ti(III)로 해석된다[13]. Ti-MCM-41에 대해 250 nm 에서 여기된 Photoluminescence spectra 은 430 그리고 480 nm 에서 두개의 중첩된 방출 띠와 약 400 과 550-600 nm에서의 둔덕을 보여준다. 소 중합된 Ti(IV)원자는 550-600 nm의 피크에 기여하는 것으로 여겨지며, 반면에 사면체 Ti(IV)는 430 and 480 nm의 띠를 야기할 수 있다[14].

미세 세공의 제올라이트계 결정구조 물질과 비교하면, 메조포러스 물질은 두개의 중요한 단점, 즉, 세공 벽의 무정형적인 특성 때문에 본질적으로 촉매의 활성이 낮고, 표면의 풍부한 silanol 구룹으로 부터 나타나는 높은

친수성 때문에 열적, 기계적 안정성이 낮다. H_2O_2 를 산화제로 이용한 1-hexene 의 에폭시화반응의 경우 촉매 활성의 순서는 TS-1 > Ti-Beta > Ti-MCM-41 과 같다. 명백하게 MCM-41의 무정형 실리카 벽의 티타늄원소는 산화/환원 활성이 낮고, 직접 합성된 시료에서 Ti원소는 반응 분자의 접근이 불가능한 세공 벽 속에 묻혀 있으리라고 짐작된다. MCM-41의 많은 수의 silanol 구릅은 Ti-MCM-41이 물 분위기의 반응체제에 적합하지 못하게 한다. 실제, 무수 tert-butyl hydroperoxide (TBHP) 를 산화제로 이용한 에폭시화 반응은 산화물의 선택도가 높아지고 전환율이 좋아진다. 그러나, Ti-MCM-41는 무정형 TiO_2-SiO_2 보다는 친수성이 훨씬 낮다.

분자체의 소수성을 조절하여 반응물과 생성물의 흡착을 최적화할 수 있다. Tatsumi 등[15]은 표면 silanol 구룹에 Me_3SiCl 과 $(Me_3Si)_2O$ 을 반응시킨 후처리 trimethylsilylation 방법에 의해 Ti-MCM-41 과 48의 물성을 개질하였다. 이러한 촉매는 대체로 H_2O_2 를 산화제로 한 cyclohexene의 산화반응에서 촉매 활성을 강화시키고 수분에 대한 저항이 훨씬 높다. BET 표면적, 세공 부피, 세공 지름은 trimethylsilylation 처리 후에 감소하지만 XRD의 격자 상수 즉 d spacing 은 거의 변하지 않는다. Corma 등[16] 은 TBHP를 산화제로 하는 에폭시화 반응에서 높은 활성과 선택도를 갖는 촉매는 표면의 40%이상을 silylation할 필요가 있다고 말한다. 기타 방법으로는 상업적인 TBHP로부터 단순히 수분을 제거하는 것이 silylation없이 촉매의 성능을 개선하는 효과적인 방법이다. 그들은 또한 $Ti(OC_2H_5)_4$ 와 $CH_3Si(OC_2H_5)_4$ 에 $Si(OC_2H_5)_4$ 를 첨가하여 공동 응축을 시켜 한 단계로 합성 시킨 유기물-실리카 를 함유하는 Ti-MCM-41의 경우에는 TBHP 를 산화제로 사용한 에폭시화 반응에서 높은 활성과 선택도를 보인다고 하였다[17]. 소수성의 유기물-실리카의 혼합은 잘 배열된 메조구조의 손상 없이 35몰%까지 가능하다. 일반적으로 Ti-MCM-41의 소수성을 증가 시키는 것이 TBHP에서의 에폭시화 반응 성능을 개선하는 것으로 알려져 있지만, 소 중합이나 산화물형태로 존재하는 비활성 Ti의 존재에 대해서 티타늄함량과 함께 H_2O_2 는 비가역적으로 영향을 미치며, 물의 효과를 오히려 중요하지 않다는 보고도 있다[18].

일반적으로 티타늄을 이용한 에폭시화 반응 촉매에 대한 연구들을 살펴보면 가장 활성이 높고 산화제에 대한 선택도가 우수한 활성종은 고립된, 단핵의 4- 배위를 갖는 Ti(IV) 이라고 한다. 이와 연관하여 Ti-MCM-41형의 촉매를 H_2SiF_6 를 실리콘 원으로 사용한 불화물을 이용하여 제조하면[19], 산성의 제조환경이 티타늄이 수산화물로서 침전되는 기회를 최소화하고, 수열 안정성을 강화할 수 있다. 또한 티타늄 과산화용액[20] 또는 $TiCl_3$ 용액 [21] 은 Ti 전구체의 가수분해 속도를 상대적으로 낮추기 때문에 anatase형 TiO_2 의 형성을 피하기에 유용하다.

Ti 함유 메조포러스 분자체는 순수한 실리카 메조포러스 host물질 위에 적당한 티타늄 전구체의 후처리 grafting에 의해서도 제조할 수 있다. Maschmeyer 등[22] 은 순수 실리카 MCM-41 의 내부 표면위에 titanocene dichloride 를 grafting 시켜 촉매를 제조하였고, 이는 TBHP를 산화제로 이용한 cyclohexene 과 pinene 의 산화반응에 높은 촉매 활성을 나타내었다. 이처럼 촉매의 성능이 증가하는 것은 티타늄 활성점이 지지체의 표면에 대부분 위치하고, 촉매 활성이 낮은 소 중합된 형태의 티타늄이 거의 존재하지 않기 때문으로 해석된다. 이러한 후처리 grafting 방법은 곧 이어 MCM-48 에 V-, Zr-, Mo- 과 같은 다른 metallocene 을 grafting[23] 하는데도 적용되었다. 그러나 이처럼 metallocene이 grafting된 모든 물질은 어느 정도 금속의 용출 (leaching)이 발생한다. 다양한 메조포러스 물질에 티타늄 알콕사이드를 grafting 하는 것은 3 D 세공 구조와 textual mesoporocity 때문에 MCM-48 과 HMS를 지지체로 사용할 경우 2,6 DTBP의 산화반응에 유용하다고 증명되었다. Grafting 된 티타늄의 양에 따라 활성이 증가하고 티타늄의 배위 상태는 전화율과 큰 관계가 없다[24]. MCM-41 의 내부 표면에 $Ti(OSiPh_3)_4$ 를 grafting 시키는 것은 티타늄 중심에 있는 페닐기에 의해 수분의 침투를 저하시킴으로써, 높은 활성/선택도를 갖는 에폭시화 반응 촉매를 만들어낸다[25]. 후처리법으로 계면활성제를 함유한 MCM-41에 Ti를 도입하는 것이 효과적이라고 알려져 있으며 [26], Titanium(IV) silsesquioxane은 또한 MCM-41에 물리 흡착 [27] 또는 다단계 화학결합[28]을 통해 고정화된 바 있다.

SBA-15에 직접합성법에 의한 티타늄의 도입은, 높은 산성을 나타내는 합성조건 때문에 어렵지만, Ti 원으로 $TiCl_4$ 를 이용한 Ti-SBA-15는 마이크로파-수열합성 조건[29] 아래에서 만들 수 있다. Ti-SBA-15는 티타늄알콕사이드의 후처리 grafting 법[30], titanocene dichloride [31] 또는 에탄올에서 Ti-isopropoxide 의 함침법 [32] 에 의해 제조한 사례가 또한 보고되어 있다. 특히 벽이 두꺼운 SBA-15경우에, gtafting은 직법 합성 방법 보다 많은 Ti 들이 반응물에 직접 노출되도록 만드는 장점을 기대할 수 있다. 단순한 함침이 grafting에 의해 더 복잡한 과정을 거쳐서 제조한 시료와 근본적으로 동일한 특성을 갖는 Ti-SBA-15을 만들 수 있다는 사실은 주목 할 필요가 있다. Ti-SBA-15은 silylation 처리 후에는 에폭시화 반응에 있어서 활성/선택도를 강화시킨 Ti-MCM-41과 매우 유사한 촉매적 특성을 보여준다. 그러나 Ti-SBA-15는 대체로 더 수열 안정성이 우수하여 금속의 용출은 쉽게 발생하지 않는다고 하였다[30].

Jarupatakorn 과 Tilley [33]는 메조포러스 물질에 있어서 수산화기와 함께 반응하는 $(^iPrO)Ti[OSi(O^tBu)_3]_3$과 같은 tris(tert-butoxy)siloxy titanium complexes를 grafting 과정에서 티타늄 전구체로 사용했다. 이러한 알콕사이드

분자 전구체에는 TiO_4 와 SiO_4 가 사전에 결합을 이루고 있어서, 입체적으로 고립된 Ti 중심을 보호하므로, cumene hydroperoxid를 산화제로 한 cyclohexene 에폭시화 반응에서 높은 촉매 활성/선택도를 유도한다 . 그러나 -OSi(O^{t}Bu)$_3$ 리간드의 입체 장애가 grafting 반응을 지연시키고, grafting되는 전체 Ti 의 양을 제한한다. SBA-15와 같은 큰 세공 지름을 갖는 메조포러스 물질은 이러한 문제에 대한 노출이 적으므로, 촉매 지지체로 장점이 있다고 보고하였다.

메조포러스 물질의 티타늄 함량을 증가시키기 위해서 또한 여러 합성 방법이 시도되었다. 일부 연구에서는 Ti-MCM-41의 티타늄 함량은 Si 와 Ti의 배위에 대한 complexing 시료로서 2,2,2,-nitrile-triehanol을 사용하면 증가되고, 그 결과 합성에 참여하는 실리콘과 티타늄 전구체들의 가수분해 속도가 균형 잡히게 된다고 하였고[34], Si/Ti 비가 1.9까지 주장되었다. Bagshaw 등[35]이 만든 Ti-MSU는 또한 상온에서 비이온성 폴리에틸렌 산화물 계면활성제를 구조배향제로 사용할 경우, Ti 의 가수분해 속도 조절이 용이하다고 하였다. Ti-bis(ethyl acetoacetato) diisopropoxide를 사용하면 1 에서 10 mol % 까지의 Ti 이 함유될 수 있다. 액상에서 $TiCl_4$를 grafting하여 소성 처리한 경우에도 5.3에서 9.7 wt % 까지의 Ti 함량을 갖는 Ti-MCM-41을 제조할 수 있다[36]. Ti 원으로 titanylacetylacetonate 를 사용하여 제조한 Ti-MCM-48 은, grafting 과정에서 티타늄의 분산도를 증가시키지만, 나노크기의 TiO_2 형성을 10 wt % 이상의 Ti 함량 조건에서는 피할 수 없다[37]. 이처럼 높은 Ti의 함량을 갖는 물질은, 액상 에폭시화 반응에 있어서는 사면체배위의 Ti 원소의 수가 제한되기 때문에 촉매의 성능이 개선된다고 기대하기는 어렵지만, VOC의 광촉매 분해반응에는 유용할 수 있다.

최근의 티타늄을 함유한 메조포러스 분자체 연구는 두 가지 내용을 특히 언급 할 가치가 있다. 첫째, 계면활성제가 아닌 triethanolamine 을 합성에 사용한 Ti-TUD-1 가 만들어졌다 [38]. Triethanolamine은 티타늄 알콕사이드와 같이 착화물을 쉽게 형성하고, 합성온도가 증가함에 따라 남아있는 triethanolamine이 메조크기로 응집되어 메조포어의 구조배양을 한다. Ti-TUD-1은 2.5 부터 25 nm 까지 조절 가능한 균일한 메조포어를 가지고 있고 세공은 3차원으로 연결되어 있다. 게다가, 메조포어 벽의 표면은 티타늄 grafting 된 Ti-MCM-48 처럼 티타늄 농축상이 노출되어 있다. 이렇게 결합된 Ti-TUD-1의 특징은 직접 합성한 Ti-MCM-41 보다 에폭시화 반응의 활성이 약 6배 이상 높은 것으로 알려져 있다. 둘째로, 강한 산성분위기 (pH $<$ 1) 에서 미리 제조한 TS-1 나노 입자를 전구 물질로 포함하는 triblock polymer(P123) 계면활성제 용액 속에서 수열 합성한 MTS-9은 크고 작은 여러종의 유기 분자의 산화 촉매로 우수하다[39]. MTS-9은 TS-1에 활성이 비교되는 작은 분자의 페놀 수

산화 반응과 커다란 2,3,6 trimethyl phenol의 산화반응에 대해서 매우 활성이 우수하며, 이는 메조 물질의 Ti 원소의 환경이 대체로 TS-1과 유사하기 때문이다. 더욱이, 물질의 메조세공 구조는 120h 동안 물에서 끓인 후에도 유지된다. 이러한 우수한 수열 안정성은 메조 세공 구조의 두꺼운 벽의 구성 물질들이 결정형 제올라이트와 같은 연결성을 이루고 있기 때문이라고 주장되었다.

Vanadosilicates는 H_2O_2 를 산화제로 사용하는 탄화수소산화반응에 좋은 촉매로 알려져 있다. 바나듐 원으로 vanadyl(IV) sulfate 를 사용하여 만들어진 V-MCM-41 은 1-naphthol 과 cyclododecane 의 부분산화반응에 효과적인 것으로 알려져 있다[40]. NMR 과 ESR 분석에 기초한 V-MCM-41 의 분광학적인 연구는[41], 소성된 시료의 바나듐이 대체로 사면체모양을 한 4개의 산소원자와 배위를 이루고 있으며, V^{5+} 에서 V^{4+} 또는 그 역으로 쉽게 전환된다고 한다. vanadyl(IV) sulfate 또는 vanadium(V) isopropoxide 를 사용한 V-HMS는 커다란 유기기질의 액상산화반응에 활성이 좋다. 2,6 DTBP 산화반응의 경우에 V-HMS 는 Ti-HMS 보다 훨씬 우수한 높은 H_2O_2 효율과 뛰어난 촉매적 활성/선택도를 나타낸다. 하지만 V-HMS에서는 바나듐원소의 심각한 용출 현상이 관찰되었고, 이렇게 용매에 용해되어 있는 원소들은 반응에 영향을 미친다고 생각된다[42]. 바나듐은 안정성이 심각한 문제이며 이는 기질과 용매와 산화제의 특성에 의존하는 것으로 알려져 있다. 최근에V-MCM-41은 isobutylaldehyde/O_2 을 사용하여 바나듐의 용출 없이 알칸을 키톤으로 산화시킨 사례가 보고되었으며, 반응 경로에서 anhydrous peracid 와 acylperoxo radical 을 형성된다고 하였다[43]. V-MCM –41, -48 을 이용한 기상의 프로탄 산화반응이 시도되었고[44], 또한 V-SBA-1 [45]의 합성도 보고되었다.

기타 금속결합 메조포러스 분자체 촉매로는 Zr-HMS [46] 와 Nb-MCM-41 [47]이 있으며 산화특성에 더불어 약한 산성을 보여주고, ferric nitrate 를 이용한 Fe-MCM-41 은 스티렌의 에폭시화반응에 이용하였다[48]. 최근에는 ammonium acetate 로 합성 후 세척한 Cr-MCM-41가 아세트산 용액에서 사이클로헥산의 산화반응에 대해 활성이 있는 불균일 촉매로 발표되었다[49]. 또한 W-MCM-41은 $(NH_4)_2WO_4$ 를 사용하여 산성 분위기에서 직접합성에 의해 만들 수 있으며 아세트산을 용매로 이용한 사이클로헥신 산화반응에서 주로 글리콜과 에스테르를 얻었다[50].

Metalloenzymes 의 촉매활성을 닮은 Shiff base, phthalocyanine 또는 porphyrin ligand와 금속 착화물을 포함하는 효율적인 biomimetic 혼성 산화반응 촉매의 개발 또한 많은 관심을 끌고있다. Grafting된 금속 착화물은 연속적으로 활성화 과정을 수반한 뒤에는 고도로 분산된 전이금속을 만드는 선구물질로서 역할도 수행 할 수 있다. 산화반응 촉매로서 고정화된 전이금속을

이용한 최근 연구 결과는 표 1에 요약되어있다. Arends 와 Sheldon [51] 의 논문에는 고정화된 균일상 촉매를 포함하여 불균일촉매를 사용한 선택적인 액상 산화반응에 관련된 최근 연구 성과가 잘 정리되어 있다.

Table 1. Transition metal complex immobilization on MCM-41 for liquid phase oxidation reactions.

Ref	Catalyst	Prep. Method	Reaction	Comments
105	Fe(Ⅱ)-Phen/ MCM-41	[Fe(Ⅱ)-(Phen)$_3$]Cl_2 ion-exchange with H-MCM-41	Hydroxylation of Phenol with H_2O_2	● 9.5% loss of Fe complex after 10 repeat runs
106	Fe(Ⅱ)-Phen/ MCM-41	Impregnation	Benzylalcohol oxidation with TBHP	● Protection effect of the matrix leading to higher TON
107	Fe,Cu/ MCM-41	Tethering	Cyclohexene oxidation with H_2O_2	● Metal leaching serious
108	Fe/MCM-41	Tethering	Phenol hydroxylation with H_2O_2	● Spacer(ATMS) significant contribution
109	Mn(Ⅱ)-salen/ MCM-41	Tethering	Styrene/cyclic olefin epoxidation using PhIO or m-CPBA	● Direct anchoring of pre fabricated Mn-complex vs stepwise assembling
110	Mn(Ⅲ)complex/ MCM-41	Tethering	Cyclohexene oxidation (to ether) with TBHP	● Improved ligand design
111	Mn(Ⅲ)complex/ MCM-41	Grafting of Mn-Porphyrin complex	Styrene/cyclohexene epoxidation with PhIO	● Matrix protection effect ● Mild deactivation after
112	Mn-MCM-41	Template ion exchange using $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Styrene/stilbene epoxi dation with TBHP	● Mn more active than V, Cr, Fe, Mo

Table 1. (continued)

Ref	Catalyst	Prep. Method	Reaction	Comments
113	Mn/MCM-41	Immobilization of gaseous $Mn_2(CO)_{10}$ + calcination	Propene combustion	• Onset temperature 100°C low er than with commercial SiO_2
114	Co complex/ MCM-41	Immobilization of monohydroxy-cobalt complex	Cyclohexane to cyclohexanone with TBHP	• 3-bromopropyltrichlorosilane tethering improves TOF and selectivity
115	Cr(III)salen/ MCM-41	Grafting of Cr-salen complex	Norbornene/1-naphthol oxidation with TBHP	• Stable after 5 runs (no leaching)
116	TEMPO/ MCM-41	Tethering	Oxidation of primary alcohols	• Fine chemical synthesis • Comparison of prep. Methods
117	W complex/ MCM-41	Peroxo-W complex tethering	Bulky olefin epoxidation with H_2O_2	• Phosphoramide anchored MCM-41 most promising
118	W complex/ MCM-41	Grafting or direct synthesis using W-oxo(peroxo) species	Cyclooctene epoxidation with H_2O_2	• Comparison of synthesis method • Metal leaching
119	Ru/MCM-41	Ship in bottle/direct/grafting	n-hexane oxidation with TBHP	• Comparison of prep. methods
120	Cu/MCM-41	Impregnation	2,6 DTBP oxidation in air	• alkali metal additive necessary

참고문헌

1. Notari B., Microporous crystalline titanium silicates, *Advances in Catalysis* **41** (1996) pp. 253-334.
2. Vayssilov G. N., Structural and physicochemical features of titanium silicalites, *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **39** (1997) pp. 209-251.
3. Corma A., Camblor M. A., Esteve P., Martines A. and Perezpariente J., Activity of Ti-beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes, *J. Catal.* **145** (1994) pp. 151-158.
4. Blasco T., Corma A., Navarro M. T. and Peraz P. J., Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, *J. Catal.* **156** (1995) pp. 65-74.
5. Koyano K. A. and Tatsumi T., Synthesis of titanium-containing MCM-41, *Micropor. Mater.* **10** (1997) pp. 259-271.
6. Reddy J. S., Dicko A. and Sayari A., Ti-Modified mesoporous molecular sieves, Ti-MCM-41 and Ti-HMS. In synthesis of microporous material: zeolites, clays and nanostructure, ed. by Occelli M. L. and Kessler H. (Marcel Dekker, New York, 1996) pp. 405-417.
7. Corma A., Iglesias M. and Sanchez F., Large pore Ti-zeolites and mesoporous Ti-silicalites as catalysts for selective oxidation of organic sulfides, *Catal. Lett.* **39** (1996) pp. 153-156.
8. Tanev P. T., Chibwe M. and Pinnavaia T. J., Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, *Nature* **368** (1994) pp. 321-323.
9. Zhang W. Z., Froba M., Wang J. L., Tanev P. T., Wong J. and Pinnavaia T. J., Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S^+I^-, $S^+X^-I^+$) and neutral (S°I°) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) pp. 9164-9171.
10. Suh Y. W., Kim N. K., Ahn W. S. and Rhee H. K., Redox-mesoporous molecular sieve as a bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of campholenic aldehyde from α-pinene, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **174** (2001) pp. 249-254.
11. Koyano K. A. and Tatsumi T., Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure, *Chem. Commum.* (1996) pp. 145-146.
12. Corma A., Kan Q. and Rey F., Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions, *Chem. Commun.* (1998) pp. 579-580.
13. Parkash A. M., Sung-suh H. M. and Kevan L., Electron spin resonance evidence for isomorphous substitution of titanium into titanosilicate TiMCM-41 mesoporous molecular sieve, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) pp. 857-864.
14. Marchese L., Maschmeyer T., Gianotti E., Coluccia S. and Thomas J. M., Probing the titanium sites in Ti-MCM-41 by diffuse reflectance and photoluminescence UV-Vis spectroscopy, *J.*

Phys. Chem. B **101** (1997) pp. 8836-8838.

15. Tatsumi T., Koyano K. A. and Igarashi N., Remarkable activity enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H_2O_2 catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves, *Chem. Commun* (1998) pp. 325-326.
16. Corma A., Domine M., Gaona J. A., Jorda J. L., Navarro M. T., Rey F., Perez-Pariente J., Tsuji J., McCulloch B. and Nemeth L. T., Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41, *Chem. Commun.* (1998) pp. 2211-2212.
17. Corma A., Jorda J. L., Navarro M. T. and Rey F., One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites, *Chem. Commun.* (1998) pp. 1899-1900.
18. Hagen A., Schueler K. and Roessner F., The performance of Ti-MCM-41 in aqueous media and after mechanical treatment studied by *in situ* XANES, UV/Vis and test reactions, *Micropor. Mesopor. Mater*. **51** (2002) pp. 23-33.
19. Ahn W. S., Kim N. K. and Jeong S. Y., Synthesis, characterization and catalytic properties of Ti-containing mesoporous molecular sieves prepared using a fluorosilicon compound, *Catal. Today* **68** (2001) pp. 83-88.
20. Luo Y., Lu G. Z., Guo Y. L. and Wang Y. S., Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: synthesis, characterization and catalysis, *Catal. Commun.* **3** (2002) pp. 129-134.
21. Yu J. Q., Feng Z. C., Xu L., Li M. J., Xin Q., Liu Z. M. and Li C., Ti-MCM-41 synthesized from colloidal silica and titanium trichloride: synthesis, characterization and catalysis, *Chem. Mater.* **13** (2000) pp. 994-998.
22. Maschmeyer T., Rey F., Sanker G. and Thomas J. M., Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica, *Nature* **378** (1995) pp. 159-162.
23. Kang K. K., Ahn W. S., Physiochemical properties of transition metal-grafted MCM-41 prepared using matallocene precursors, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **159** (2000) pp. 403-410.
24. Ahn W. S., Lee D. H., Kim. T. J., Kim J. H., Seo G. and Ryoo R., Post-synthetic preparations of titanium-containing mesopore molecular sieves, *Appl. Catal. A: General* **181** (1999) pp. 39-49.
25. Attfiele M. P., Sankar G. and Thomas J. M., Facile heterogenisation of molecular $Ti(OSiPh_3)_4$ to form a highly active epoxidation catalyst, *Catal. Lett.* **70** (2000) pp. 155-158.
26. Lang N., Delichere P. and Tuel A., Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* **56** (2002) pp. 203-217.
27. Krijnen S., Abbenhuis H. C. L., Hanssen R. W. J. N., van Hooff J. H. C. and van Santen R. A., Solid-phase immobilization of a new epoxidation catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) pp. 356-358.
28. Smet P., Riondato J., Pauwels T., Moens L. and Verdonck L., Preparation and characterization

of a titanium(Ⅳ) silsesquioxane epoxidation catalyst anchored into mesoporous MCM-41, *Inorg. Chem. Commun.* **3** (2000) pp. 557-562.

29. Newalkar B. L., Olanrewaju J. and Komarneni S., Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions, *Chem. Mater.* **13** (2001) pp. 552-557.
30. Wu P. and Tatsumi T., Postsynthesis, Characterization and catalytic properties in alkene epoxidation of hydrothermally stable mesoporous Ti-SBA-15, *Chem. Mater.* **14** (2002) pp. 1657-1664.
31. Calleja G., van Grieken R., Garcia R., Melero J.A. and Iglesias J., Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different grafting methods, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **182-183** (2002) pp. 215-225.
32. Luan Z. H., Maes E. M., van der Heide P. A. W., Zhao D. U., Czernuszewicz R. S. and Kevan L., Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15, *Chem. Mater.* **11** (1999) pp. 3680-3686.
33. Jarupatrakorn J. and Don Tilley T., Silica-supported, single-site titanium catalysts for olefin epoxidation. A molecular precursor strategy for control of catalyst Structure, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) pp. 8380-8388.
34. Haskouri J. E., Cabrera S., Gutierrez M., Beltran-Porter A., Beltran-Porter D., Dolores Marcos M. and Amoros P., Very high titamium content mesoporous sillicas, *Chem. Commum.* (2001) pp. 309-310.
35. Bagshaw S. A., Di Renzo F. and Fajula F., Preparation of metal-incorporated MSU mesoporous silica molecular sieves. Ti Incorporation via a totally non-ionic route, *Chem. Commum.* (1996) pp. 2209-2210.
36. Aronson B. J., Blanford C. F. and Stein A., Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates: synthesis and structural characterization, *Chem. Mater.* **9** (1997) pp. 2842-2851.
37. Schrijnemakers K. and Vansant E. F., Preparation of titanium oxide supported MCM-48 by the designed dispersion of titanylacetylacetonate, *J. Porous Mater.* **8** (2001) pp.83-90.
38. Shan Z., Gianotti E., Jansen J. C., Peters J. A., Marchese L. and Maschmeyer T., One-step synthesis of a highly active, mesoporous, titanium-containing silica by using bifunctional templating, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) pp. 1437-1443.
39. Xiao F. S., Han Y., Yu Y., Meng X. G., Yang M. and Wu S., Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) pp. 888-889.
40. Reddy K. M., Moudrakovski I. and Sayari A., Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves, J. Chem. Soc., *Chem. Commun.* (1994) pp. 1059-1060.

41. Sayari A., Moudrakovski I. L., Ratcliffe C. I. Ripmeester J. A. and Preston K. F., Synthesis and spectroscopic studies of vanadium-containing molecular sieves. In synthesis of microporous material: zeolites, clays and nanostructure, ed. by Occelli M. L. and Kessler H. (Marcel Dekker, New York, 1996) pp. 417- 430.
42. Reddy J. S., Liu P. and Sayari A., Vanadium containing crystalline mesoporous molecular sieves leaching of vanadium in liquid phase reactions, *Appl. Catal. A: General* **148** (1996) pp. 7-21.
43. Neumann R. and Khenkin A. M., Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides, *Chem. Commun.* (1996) pp. 2643-2644.
44. Pena M. L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M. I. and Lopez Nieto J. M., V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase, *Appl. Catal. A* **209** (2001) pp. 155-164.
45. Dai L. X., Tabata K. J., Suzuki E. J. and Tatsumi T., Synthesis and characterization of V-SBA-1 cubic mesoporous molecular sieves, *Chem. Mater.* **13** (2001) pp. 208-212.
46. Gontier S. and Tuel A., Novel zirconium containing mesoporous silicas for oxidation reactions in the liquid phase, *Appl. Catal. A: General* **143** (1996) pp. 125-135.
47. Ziolek M., Sobczak I., Nowak I., Decyk P., Lewandowska A. and Kujawa J., Nb-containing mesoporous molecular sieves—a possible application in the catalytic processes, *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36** (2000) pp. 195-207.
48. Zhang Q. H., Wang Y., Itsuki S., Shishido T. and Takehira K., Fe-MCM-41 for selective epoxidation of styrene with hydrogen peroxide, *Chem. Lett.* (2001) pp. 946-947.
49. Sakthivel A. and Selvam P. Mesoporous (Cr)MCM-41: a mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane, *J. Catal.* **211** (2002) pp. 134-143.
50. Zhang Z. R., Suo J. H., Zhang X. M. and Li S. B., Synthesis, characterization and catalytic testing of W-MCM-41 mesoporous molecular sieves, *Appl. Catal. A: General* **179** (1999) pp. 11-19.
51. Arends I. W. C. E. and Sheldon R. A., Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments, *Appl. Catal. A: General* **212** (2001) pp. 175-187.