

УДК 66.017:541.182.614

А. Н. МУРАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТОЙ

*Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 27.09.2021)*

С использованием методов золь-гель и соосаждения синтезированы двойные оксиды TiO_2-SiO_2 . Модификация 2-хлор-4-нитробензойной кислотой осуществлена либо на стадии смешения исходных компонентов, либо на заключительной стадии синтеза перед сушкой. Изучены их адсорбционные и кислотно-основные свойства с использованием кислотно-основных индикаторов в интервале $pK = 1,3-12,8$. Установлено влияние природы исходных компонентов на характер термических превращений двойных оксидов, их кислотно-основные и структурно-адсорбционные свойства. Показано, что введение карбоновой кислоты является продуктивным подходом целенаправленного изменения физико-химических и функциональных свойств двойных оксидов титана и кремния.

Введение. Одним из направлений оптимизации органических реакций является проведение их в присутствии гетерогенного катализатора. В этом отношении особое внимание привлекают наноразмерные оксиды металлов и кремния, имеющие на своей поверхности активные центры Льюиса и Бренстеда [1].

Новые многообещающие возможности придания катализатору селективных свойств предоставляет эффект «памяти», который заключается в том, что твердое тело, синтезированное или состаренное в присутствии определенного вещества – модификатора, при последующих адсорбционных или каталитических испытаниях проявляет избирательность по отношению к модифицирующему веществу за счет присутствия его молекулярного отпечатка [2; 3].

Эффект каталитической «памяти» для стереоспецифичных катализаторов исследован в ряде работ [4–13]. Несмотря на большие возможности использования эффекта специфической модификации, ослабление интереса к этой проблеме в последние годы связано с трудоемкостью некоторых методов модификации, нестабильностью эффекта, отсутствием количественного подхода и теоретической интерпретации данного явления.

Стереоселективный синтез – одно из самых перспективных и приоритетных направлений в органическом катализе на сегодняшний день, особенно в фармацевтике, поскольку энантимеры одной молекулы часто имеют различную

биологическую активность. Это актуально и для продуктов мультикомпонентной реакции Биджинелли. Поэтому разработка новых подходов к синтезу энантиомерно чистых продуктов по реакции Биджинелли является важной задачей.

Показано, что в присутствии наноксидов металлов и кремния значительно повышается хемоселективность реакций Робинсона, Кневенагеля и Вильямсона [14–18], а также хемо- и стереоселективность реакций Биджинелли и Ганча [19; 20].

В [16] впервые показано, что простое добавление наноразмерного оксида металла (гетерогенного промотора) к хиральному индуктору является новым приемом, позволяющим повышать стереокаталитическую активность последнего. В качестве катализаторов, повышающих эффективность производных пролина в реакции Биджинелли, исследованы оксиды Al, Si и Ti, в частности композиты $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [21] и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [20]. Высокая каталитическая активность мезопористых титаносиликатов как катализаторов процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений отмечена в [22].

Известно, что ароматические карбоновые кислоты часто используются в качестве добавки к хиральному индуктору, повышающей эффективность последнего [23]. Однако стереоселективные реакции с участием оксидных катализаторов, имеющих на поверхности карбоновую кислоту или ее отпечаток, не описаны в литературе.

Целью настоящей работы являлось получение нанодисперсных двойных оксидов титана–кремния, модифицированных 2-хлор-4-нитробензойной кислотой, исследование их кислотно-основных, структурно-адсорбционных свойств и проведение термоаналитических исследований с целью изучения последовательности и характера процессов, протекающих при их термообработке. Проведение данных исследований инициировано установлением экспериментального факта увеличения стереоселективности реакции Биджинелли в присутствии хирального индуктора и нанодисперсного двойного оксида титана–кремния, модифицированного рядом карбоновых кислот: 2-хлор-4-нитробензойной, S-миндальной, салициловой, терефталевой, малоновой [24]. Причем в случае 2-хлор-4-нитробензойной кислоты нанодисперсный оксид эффективно работает и после удаления модификатора, что косвенно подтверждает формирование отпечатка модификатора на поверхности композита после удаления модификатора.

Материалы и методы эксперимента. Синтез двойных оксидов в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ осуществляли двумя методами: золь-гель и соосаждения. Золь оксида кремния получали из раствора гексафторкремниевой кислоты концентрацией 12–14 мас. % с отношением F : Si = 5,1 осаждением карбонатом кальция. Концентрация SiO_2 в получаемом золе составляла 2,5–3,3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм. Золь TiO_2 получали пептизацией в присутствии азотной кислоты предварительно осажденного гидратированного оксида титана из раствора TiCl_4 в воде 20 %-ным водным раствором карбоната аммония. Диаметр частиц составлял 10–15 нм, концентрация TiO_2 – 3 мас. %.

Синтез соосажденных оксидов в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ проводили с использованием спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЕОС) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ), которые смешивали, выдерживали при перемешивании в течение 2–10 ч, фильтровали, отмывали от продуктов гидролиза и сушили, в ряде синтезов на стадии смешения исходных компонентов добавляли раствор 2-хлор-4-нитробензойной кислоты в смеси этилового и изопропилового спиртов. Далее проводили сушку образцов при различных температурах. В случае возможного формирования отпечатка модификатора его удаляли многократной промывкой влажных образцов этиловым спиртом.

Получение двойных оксидов в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ по методике золь-гель проводили смешением золь оксидов кремния, титана, предварительно полученных вышеописанными методами, с последующей сушкой. Раствор модификатора добавляли в смешанный золь $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Удаление модификатора проводили аналогично перед сушкой образцов вышеописанным методом. Массовое соотношение между суммой оксидов в композите и модификатором варьировали в интервале 1 : (0,1–1,0).

Определение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (196 °С) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP или по величине адсорбции фенола из раствора в гептане. В первом случае образцы перед анализом прогревали 2 ч при 500 °С для удаления возможных остатков модификатора, вакуумировали при температуре 150 °С и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. При использовании в качестве адсорбата фенола образцы сушили до постоянной массы при 120 °С и просеивали через сито для разрушения агрегатов частиц.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протонодонорная способность ОН-групп различных типов на поверхности одного и того же материала неодинакова, использована серия из 10 индикаторов с различными значениями рК (1,3–12,8), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности.

Изучение спектральных характеристик индикаторов, а также количественное определение красителя проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах «КФК-3» или Metertech SP 8001 при толщине кюветы 1 см. Сорбцию проводили из 10^{-4} М растворов индикаторов. Точную навеску высушенного образца около 0,02 г (выбранную исходя из минимальной ошибки при количественных определениях и технических возможностей прибора) помещали в пробирку, приливали 5 мл раствора красителя и перемешивали в течение 2 ч. Значение оптической плотности измеряли при длине волны λ , соответствующей максимуму поглощения индикатора. Разделение образца и раствора красителя проводили на

центрифуге. Концентрацию кислотно-основных центров рассчитывали в мкмоль/г. Поскольку для катализатора важна термическая предыстория образца, анализировали образцы, высушенные в различных условиях (естественная сушка на воздухе, сушка в интервале температур 60–120 °С).

В табл. 1 приведены характеристики индикаторов, использованных для определения кислотно-основных свойств двойных оксидов. Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Module TGA/DSC 1 Stare Mettler Toledo в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20–700 °С и при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 °С/мин.

Таблица 1. **Использованные кислотно-основные индикаторы и их характеристики**

Название индикатора	Формула	M, г/моль	pK _a	λ, нм
Бриллиантовый зеленый	C ₂₇ H ₃₄ O ₄ N ₂ S	482,00	1,30	630
Фуксин основной	C ₂₀ H ₂₀ N ₃ Cl*4H ₂ O	409,50	2,10	555
Метилловый оранжевый	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa	327,00	3,46	477
Бромфеноловый синий	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S	670,00	4,10	439
Метилловый красный водорастворимый	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N ₃ Na	291,00	5,00	430
Бромкрезоловый пурпурный	C ₂₁ H ₁₅ O ₅ Br ₂ SNa	562,00	6,40	431
Бромтимоловый синий	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S	624,00	7,30	431
Феноловый красный	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S	354,00	8,00	431
Фенолфталеин	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,00	9,60	553
Индигокармин	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	466,35	12,80	610

Результаты и их обсуждение. В табл. 2 приведены условия синтеза образцов композитов и некоторые текстурные характеристики, которые определяли по известным причинам только для образцов, не содержащих модификатор. В табл. 2 видно, что величина удельной поверхности образцов, синтезируемых без введения органической кислоты, достаточно велика для обоих методов, однако она, также как и величина адсорбционного объема, заметно больше для золь-гель процесса. Введение модификатора как на стадии гидролиза исходных алкоксидов, так и после смешения зольей приводит к существенному уменьшению дисперсности образцов. Степень изменения структурно-адсорбционных свойств пропорциональна количеству добавляемого в процессе синтеза модификатора. Ранее показано [24], что наиболее существенное уменьшение удельной поверхности образцов происходит в присутствии терефталевой и салициловой кислот. Одна из возможных причин снижения дисперсности двойных оксидов в присутствии карбоновых кислот состоит в склонности последних к образованию димеров, даже при адсорбции на поверхности оксида [25].

Таблица 2. Условия получения образцов композитов и их характеристики

Образец	Исходные компоненты, мас. соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	Модификатор, соотношение $\Sigma_{\text{основное}}/M$	Удаление модификатора	$T_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$
1	ТИПТ, ТЕОС, 1 : 1	–	–	60	310	0,184
2		M, 1 : 1	–	60	–	–
3		M, 1 : 1	Да	20	108	0,104
4		M, 1 : 0,3	–	60	–	–
5		M, 1 : 0,3	Да	120	160	–
6		M, 1 : 0,3	Да	60	–	–
7		M, 1 : 0,3	Да	20	–	–
8		M, 1 : 0,13	–	60	–	–
9	Золи SiO_2 и TiO_2 , 1 : 1	–	–	60	437	0,363
10		M, 1 : 0,3	–	60	–	–
11		M, 1 : 0,3	Да	120	201	–
12		M, 1 : 0,3	Да	60	–	–
13		M, 1 : 0,3	Да	20	–	–

Примечание: M – 2-хлор-4-нитробензойная кислота.

В табл. 3 приведены результаты исследования кислотно-основных свойств полученных образцов. Варьируемыми параметрами были методы получения и условия сушки. Для всех образцов массовое соотношение между оксидами титана и кремния было одинаковым, равным 1 : 1. Исследовали образцы, синтезированные в присутствии органической кислоты, после ее удаления. Согласно современным представлениям, на поверхности частично дегидратированного твердого оксида, в том числе оксидов титана и кремния, существуют кислотные и основные центры Льюиса и Бренстеда. Протонодонорные центры адсорбции могут быть представлены тремя типами гидроксильных групп, отвечающих кислотным, нейтральным и основным бренстедовским центрам, а также группами, образованными координационно связанными молекулами воды с кислотными и основными центрами Льюиса по кислотному и основному механизмам соответственно. Сравнение образцов композитов, полученных методами соосаждения и золь-гель без модификатора (образцы 1 и 9, табл. 3), свидетельствует не только о более высокой общей концентрации кислотно-основных центров в случае золь-гель метода, но и их большем разнообразии, особенно в области $\text{pK} \leq 7,3$. Для образцов, полученных обоими методами, характерна более высокая концентрация кислотных и слабокислотных центров Бренстеда, по сравнению с основными. Изменение условий сушки образцов, получаемых из золь-гелей, от 120°C до воздушной сушки сводится к увеличению концентрации кислотных центров Бренстеда, что может быть связано с адсорбцией молекул воды по кислотному механизму на щелочных центрах Льюиса и частично переходом слабокислотных центров в группу кислотных центров в результате гидратации поверхности [26]. Образцы, полученные

из алкоксидов, демонстрируют скорее обратную тенденцию, что может быть связано с преимущественным протеканием процессов формирования образцов по механизму коагуляции в присутствии спиртов. Для обоих методов синтеза характерно существенное влияние введения модификатора, приводящее к увеличению количества кислотно-основных центров (в 1,3–1,6 раза), по сравнению с образцами, получаемыми без введения модификатора. Таким образом, введение модификатора с последующим его удалением можно рассматривать как метод целенаправленного изменения кислотно-основных свойств двойных оксидов и косвенное подтверждение в пользу предположения о формировании отпечатка модификатора на поверхности оксидов после его удаления.

Таблица 3. Концентрация кислотно-основных центров (мкмоль/г) двойных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Образец	№	pK										Σ
		1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8	9,6	12,8	
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (из зольей) № табл. 2	9	19,94	–	–	–	23,53	1,10	6,10	1,10	4,60	8,43	64,80
	11	17,9	–	–	4,20	23,70	1,70	5,40	16,90	4,70	8,60	83,10
	12	21,04	–	–	2,87	21,69	8,36	10,46	5,39	6,78	8,99	85,58
	13	22,53	–	–	–	21,75	5,80	5,46	4,14	10,30	11,04	81,05
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (из алкоксидов) № табл. 2	1	–	–	–	9,24	8,83	9,17	3,20	–	5,46	1,04	36,94
	5	14,5	–	–	–	23,66	–	1,54	–	10,87	3,11	53,68
	6	13,43	–	–	1,54	19,99	–	2,20	–	9,98	2,79	49,93
	8	10,99	2,49	–	9,26	21,22	4,59	2,48	–	6,79	1,64	59,46

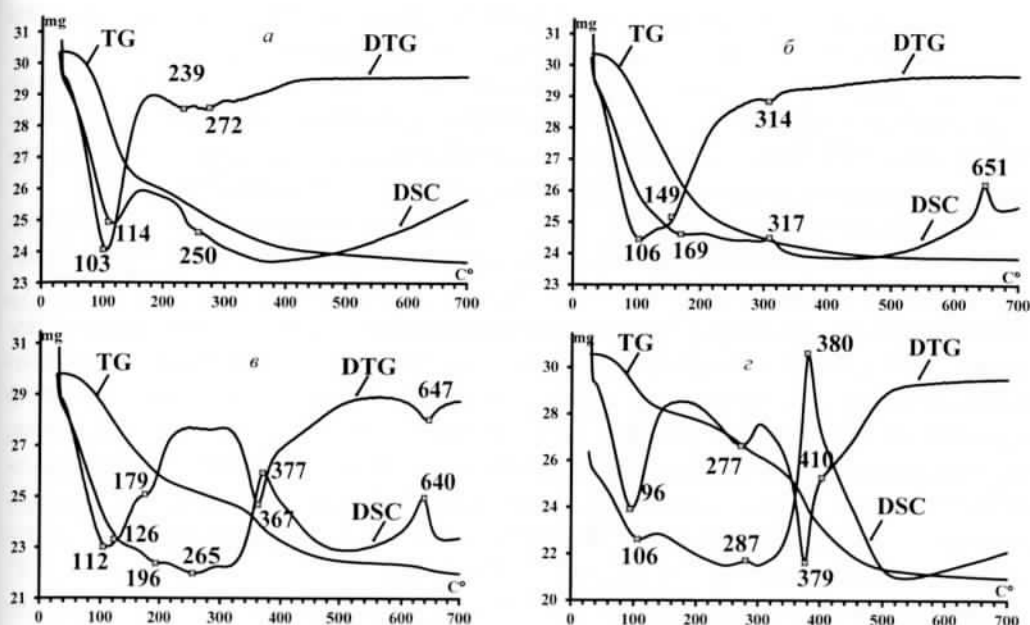
Поскольку кислотно-основные свойства поверхности оксидных катализаторов связаны тесно со строением гидратно-гидроксильного покрова, то представлялось актуальным более детальное исследование поведения образцов при термообработке, что позволяет в динамике проследить процессы удаления различных видов воды и поверхностных гидроксильных групп, а также другие возможные фазовые превращения образцов.

Сравнение дериватограмм образцов композитов, синтезированных методами золь-гель и соосаждения без введения модификатора (образцы *a* и *b*, рисунок), можно отметить определенную аналогию поведения при термообработке:

близкие значения общей потери масс образцов в исследованном интервале температур;

наличие эндотермического эффекта в интервале температур 27–180 °С, связанного с удалением преимущественно физически адсорбированной и частично химически связанной воды.

В то же время для образцов, полученных из алкоксидов титана и кремния (образцы *b* и *v* на рисунке), отчетливо зафиксирован экзотермический эффект с максимумом при 640–650 °С, обусловленный протеканием процесса кристаллизации диоксида титана [27], что не характерно для образцов *a* и *z*, рисунок,



Дериватограммы образцов (номера соответствуют номерам в табл. 2): а – 9; б – 1; в – 4; з – 10

полученных из золей. Известно, что кристаллизация индивидуального диоксида титана происходит в интервале температур 300–400 °С. Протекание процесса кристаллизации диоксида титана в двойном оксиде, получаемом методом соосаждения из алкоксидов, несколько неожиданно, учитывая высокую начальную степень гомогенности системы после смешения спиртовых растворов алкоксидов. В данном случае более высокая скорость гидролиза ТИПТ по сравнению с ТЕОС оказалась наиболее важным фактором, определяющим морфологию продуктов гидролиза, что приводит к существенному нарушению гомогенности системы и, вероятнее всего, большей степени обособленности продуктов гидролиза кремний- и титансодержащего компонентов. Морфологию получаемого двойного оксида можно представить как ядро–оболочка, где ядром являются частицы диоксида титана, на поверхности которых формируется пленка диоксида кремния. Формирование подобной морфологии установлено в [28] при исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов аэрогелей оксидов кремния-титана, полученных методом совместного гидролиза из алкоксидов. Такое предположение находится в согласии с меньшей концентрацией кислотно-основных центров для композита, получаемого методом соосаждения с учетом того, что концентрация этих центров для диоксида кремния, полученного в подобных условиях, в 1,5 раза ниже по сравнению с диоксидом титана. При получении композита из золей оксидов титана и кремния, размер частиц которых составляет 10–15 нм, кристаллизация диоксида титана (как это видно на деривато-

граммах *a* и *z*, рисунок) не происходит до 700 °С, что связано с замедлением этого процесса за счет присутствия нанодисперсных частиц диоксида кремния, равномерно распределенных между наночастицами диоксида титана, препятствующих образованию жизнеспособных зародышей кристаллической фазы анатаза. Подобное явление наблюдалось ранее при исследовании кристаллизации диоксида титана в композитах, имеющих морфологию ядро SiO₂-оболочка TiO₂ [27].

Для композитов, содержащих 2-хлор-4-нитробензойную кислоту, на дериватограммах (*b* и *z*, рисунок) наряду с вышеописанными термическими превращениями наблюдается экзотермический эффект в области температур 370–410 °С, связанный с термическими превращениями модификатора. В случае образца, получаемого из зольей (рисунок, *z*), температура термической деструкции модификатора несколько выше и потери массы композита заметно больше, по сравнению с образцом, получаемым из алкоксидов (рисунок, *b*). Следует отметить также, что присутствие органического модификатора в композите, полученном из алкоксидов титана и кремния, практически не повлияло на кристаллизацию титаносодержащего компонента, которая происходит при температурах, близких для подобного композита, не содержащего модификатора.

Заключение. Таким образом, использование различных исходных титан- и кремнийсодержащих компонентов, а также модификация органической кислотой позволяют обеспечить высокую вариативность структурно-адсорбционных, кислотно-основных свойств оксидов SiO₂/TiO₂, что предоставляет возможность расширения диапазона потенциальных применений их в процессах сорбции и каталитического органического синтеза.

Автор выражает благодарность А. В. Дунаевой за помощь при проведении экспериментальных исследований кислотно-основных свойств двойных оксидов титана и кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18P-032).

Литература

1. Титова Ю. А., Федорова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 12. С. 1294–1315.
2. Лисичкин Г. В., Новоторцев Р. Ю., Бернадюк С. З. // Коллоид. журнал. 2004. Т. 66, № 4. С. 437–450.
3. Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 998–1017.
4. Shimada T., Nakanishi K., Morihara K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. Vol. 65. P. 954–958.
5. Matsuishi T., Shimada T., Morichara K. // Chem. Lett. 1992. Vol. 65. P. 1921–1924.
6. Shimada T., Kurazono R., Morihara K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. Vol. 66, N 3. P. 836–840.
7. Morichara K., Kawasaki S., Kofuji M., Shimada T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. Vol. 66. P. 906–913.
8. Morichara K., Doi S., Takiguchi M., Shimada T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. Vol. 66. P. 2977–2982.
9. Morichara K., Iijima T., Usui H., Shimada T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. Vol. 66. P. 3047–3052.
10. Shimada T., Hirose R., Morichara K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. Vol. 67. P. 227–235.
11. Morichara K., Takiguchi M., Shimada T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. Vol. 67. P. 1078–1081.
12. Mosbach K. // Trends Biotechnol. 1994. Vol. 19. P. 9–14.

13. Mathew J., Buchardt O. // *Bioconjugate Chem.* 1995. Vol. 6. P. 524–528.
14. Титова Ю. А., Федорова О. В., Овчинникова И. Г. и др. // *Журн. прикл. хим.* 2012. Т. 85. С. 656–660.
15. Валова М. С., Корякова О. В., Ганебных И. Н. и др. // *Журн. орган. хим.* 2014. Т. 50. С. 1430–1437.
16. Федорова О. В., Корякова О. В., Валова М. С. и др. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. С. 566–572.
17. Чижов Д. Л., Слепухин П. А., Овчинникова И. Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим. (Россия).* 2010. Т. 59. С. 2122–2125.
18. Федорова О. В., Валова М. С., Титова Ю. А. и др. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52. С. 226–233.
19. Krivtsov I. V., Titova Yu. A., Ilkaeva M. V. et al. // *J. of Sol-Gel Science and Technology.* 2014. Vol. 69. P. 448–452.
20. Fedorova O. V., Titova Yu. A., Vigorov A. Yu. et al. // *Catal. Lett.* 2016. Vol. 146. P. 493–498.
21. Titova Yu. A., Gruzdev D. A., Fedorova O. V. et al. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2018. Vol. 54. P. 417–427.
22. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, № 5. С. 460–483.
23. Hong L., Sun W., Yang D. et al. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 4006–4123.
24. Мурашкевич А. Н., Федорова О. В., Алисиенок О. А., Титова Ю. А. // *Химия и химическая технология: VI междунар. конф.: сб. материалов.* Ереван, 2019. С. 227–230.
25. Погорельный В. К., Казакова О. А., Барвинченко В. Н. и др. // *Коллоид. журнал.* 2007. Т. 69, № 2. С. 203–211.
26. Нечипоренко А. П., Шевченко Г. К. // *ЖОХ.* 1985. Т. 55, вып. 2. С. 244–253.
27. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский М. М. // *Свиридовские чтения.* 2010. № 6. С. 48–55.
28. Beck C., Mallat T., Burgi T., Baiker A. // *Journal of Catalysis.* 2001. Vol. 204. P. 428–439.

A. N. MURASHKEVICH

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF DOUBLE OXIDES OF TITANIUM AND SILICON, MODIFIED BY ORGANIC ACID

Summary

Double oxides $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ were synthesized using sol-gel and coprecipitation methods. Modification with 2-chloro-4-nitrobenzoic acid was carried out either at the stage of mixing the starting components or at the final stage of synthesis before drying. Studied their adsorption and acid-base properties in the range of $\text{pK} = 1.3\text{--}12.8$. The influence of the nature of the initial components on the nature of thermal transformations of double oxides, their acid-base and structural-adsorption properties has been established. It is shown that the introduction of a carboxylic acid is a productive approach to purposefully changing the physicochemical and functional properties of double oxides of titanium and silicon.