

УДК 544.47:547.8

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-82-89

**ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ****© Н.А. Филиппова, А.С. Артемьева, С.В. Бубеннов,
О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, Н.Г. Григорьева**

Разработаны гетерогенно-каталитические способы получения 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина, 3,5-лутидина, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола, 3-метил-2-этилхинолина в присутствии новых катализаторов на основе гранулированных цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой. Установлена зависимость активности и селективности цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h от их структурного типа и физико-химических характеристик в реакциях: 1) пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком; 2) анилина с 1,2-пропандиолом; 3) 1,2-фенилендиамина с ацетоном. Цеолит H-Y_h обеспечивает наиболее селективное получение 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина (100%) и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола (35%), а цеолит H-ZSM-5_h – 3,5-лутидина (72%) и 3-метил-2-этилхинолина (60%).

Ключевые слова: гранулированные иерархические цеолиты, цеолит H-ZSM-5, цеолит H-Y, *N*-гетероциклы, хинолины, пиридины, бензодиазепины, индолы.

Введение. *N*-гетероциклические соединения широко используются в таких отраслях, как фармацевтика, нефтехимия, агропромышленность, электроника [1–3]. Несмотря на большое разнообразие методов их получения, многие из них имеют ряд недостатков (многостадийность процесса, солевые стоки, проблемы при разделении продуктов), связанных с применением гомогенных катализаторов. В связи с этим в последние годы исследователи уделяют внимание разработке способов получения *N*-гетероциклов в присутствии гетерогенных катализаторов, в том числе микро-мезопористых цеолитов [4–6]. Иерархическая (микро-мезо) пористая структура обеспечивает эффективную диффузию реагентов к активным центрам и обратную диффузию образующихся продуктов реакции, что позволяет обеспечить высокую активность катализаторов и более длительный

срок их работы. Однако вышеуказанные катализаторы зачастую получают с помощью деструктивных постсинтетических обработок (деалюминирование, десилилирование, термopаровая обработка), которые приводят к частичному разрушению кристаллической структуры цеолитного катализатора и снижению концентрации кислотных центров [7, 8]. Эти недостатки отсутствуют у гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой, полученных в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН методом прямого синтеза [9].

Ранее мы исследовали каталитические свойства указанных материалов в синтезе алкилпиридинов, хинолинов, бензодиазепинов и других *N*-гетероциклов реакциями карбонильных соединений и/или спиртов с аминами [10, 11]. Показано, что на состав продуктов реакций оказывают влияние как концентрация и сила

ФИЛИППОВА Надежда Александровна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: Filippova-ink@yandex.ru

АРТЕМЬЕВА Анна Сергеевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: artones@mail.ru

БУБЕННОВ Сергей Владимирович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: bubennov@list.ru

ТРАВКИНА Ольга Сергеевна – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: simchanka@mail.ru

КУТЕПОВ Борис Иванович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: kutepoff@inbox.ru

ГРИГОРЬЕВА Нелля Геннадьевна – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: ngg-ink@mail.ru

кислотных центров, так и характеристики пористой структуры цеолитов.

Цель данного исследования – разработка новых гетерогенно-каталитических способов синтеза ряда практически значимых *N*-гетероциклических соединений: 3,5-лутидина реакцией пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком; 3-метил-2-этилхинолина или 2-метил-3-*n*-пропил-1*H*-индола реакцией анилина с 1,2-пропандиолом; 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1*H*-1,5-бензодиазепина реакцией 1,2-фенилендиамина с ацетоном.

Экспериментальная часть.

Реагенты и катализаторы. В работе использовали анилин (99.8%, «ACROS»), 1,2-пропандиол (99%, «ACROS»), 1,2-фенилендиамин (98%, «Acros Organics»), ацетон («ч.д.а.», Реахим), водные растворы аммиака (28%, ч.д.а., «СигмаТек») и формальдегида (37%, «Acros»), пропанол-1 (99%, «Acros»). В качестве растворителей использовали диэтиловый эфир, хлористый метилен, CDCl_3 .

Цеолиты Na-ZSM-5_h и Na-Y_h синтезировали по методикам, приведенным в [12] и [9], соответственно. В *H*-форму цеолиты переводили путем обмена катионов Na^+ на NH_4^+ с последующей термообработкой при 550°C в течение 4–6 ч в атмосфере воздуха. Степень обмена катионов Na^+ на H^+ в полученных образцах составляет 0,95.

Подробное описание методик определения физико-химических свойств цеолитов приведено в работе [10].

Каталитические испытания. Синтез 3,5-лутидина (1) осуществляли взаимодействием пропанола-1 с формальдегидом (37% водный раствор) и аммиаком в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 7 ч⁻¹, мольном соотношении $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1:0.8:3$. По окончании синтеза реактор продували азотом в течение 30 минут. Продукт собирали в охлаждаемый льдом приемник, расположенный в нижней части установки. Продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром и анализировали помощью газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Кристаллюкс-5000 (ООО НПФ «Мета-хром», Россия) с пламенно-ионизационным детектором (насадочная колонка 3 м, фаза 15% ПЭГ-6000 на Хроматоне, температура анализа 50–200°C с программируемым нагревом со скоростью 8°C/мин).

Синтез 3-метил-2-этилхинолина (2) и 2-метил-3-*n*-пропил-1*H*-индола (3) осуществляли реакцией анилина с 1,2-пропандиолом в автоклаве в следующих условиях: 260°C, анилин : диол = 1 : 3 моль/моль, 10% катализатора, 9 ч, в хлорбензоле. После проведения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, реакционную массу экстрагировали дихлорметаном, фильтровали, отгоняли растворитель, анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на модульном приборе SHIMADZU со спектрофотометрическим детектором SPD-20A. Условия съемки: колонка – Agilent C18 (4.6 × 250 мм), элюент- $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, скорость подачи элюента – 1 мл/мин.

Синтез 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1*H*-1,5-бензодиазепина (4) осуществляли реакцией 1,2-фенилендиамина с ацетоном в автоклаве в следующих условиях: 10% катализатора, 20°C, 1,2-фенилендиамин: ацетон = 1: моль/моль, 1 ч, в метаноле. После проведения реакции реакционную массу экстрагировали дихлорметаном, фильтровали, отгоняли растворитель, анализировали методом ВЭЖХ.

Масс-спектры соединений получали на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU GCMS-QP2010Plus (фаза SPB-5, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, температура программирования 40–300°C, температура инжектора хроматографа 260°C, деление потока 1:60, диапазон сканирования 40–350°C, время сканирования диапазона 0.5 с/скан, температура ионного источника 200°C, энергия ионизации 70 эВ, температура интерфейса 270°C). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker Avance III 500 HD Ascend» (рабочая частота для ¹H – 500.17 МГц; для ¹³C – 125.78 МГц), растворитель – CDCl_3 .

Обсуждение результатов.

Физико-химические характеристики цеолитов.

Детальное обсуждение физико-химических характеристик цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h приведено в работах [9, 10, 12].

Согласно приведенным в табл. 1 данным, иерархические (микро-, мезо-, макропористые) цеолиты H-Y_h и H-ZSM-5_h характеризуются атомным соотношением Si/Al 3.6 и 12, соответственно, и степенью кристалличности выше 93%. Образцы отличаются характеристиками

пористой структуры: цеолит Н-У_h содержит преимущественно микро- и макропоры (микропоры – 51%, мезопоры – 20%, макропоры – 29% от общего объема пор), цеолит Н-ZSM-5_h – мезо- и макропоры (микропоры – 21%, мезопоры – 31%, макропоры – 48%). Размеры мезопор образцов составляют 2–14 нм. Иерархический цеолит Н-У_h характеризуется более высокой концентрацией Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров (примерно в 2 раза), чем цеолит Н-ZSM-5_h.

Каталитические свойства гранулированных иерархических цеолитов.

Основные промышленные способы получения пиридина и его алкилпроизводных основаны на реакции циклоконденсации карбонильных соединений с аммиаком в присутствии оксидов трехатомных металлов, которая была открыта еще А.Е. Чичибабиным [2]. В современных промышленных способах синтеза алкилпиридинов в качестве катализаторов применяют алюмосиликаты, промотированные Ni, Cr, Cd, Zn, Th. В результате реакции, осуществляемой при 350–550°C, получают смесь пиридина и алкилпиридинов с выходом 40–60% [2].

Мы для синтеза алкилпиридинов в присутствии иерархических цеолитов Н-ZSM-5_h и Н-У_h использовали реакцию пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком (схема 1).

Из полученных результатов (табл. 2) следует, что основным продуктом реакции на обоих исследованных цеолитных катализаторах является 3,5-лутидин **1**. Среди других алкилпиридинов идентифицированы 2-этил-3,5-диметил-пиридин и 3,4-диметилпиридин (обозначены «другие») и пиридины с большей молекулярной массой (обозначены «тяжелые»). Конверсия в присутствии цеолитов Н-У_h и Н-ZSM-5_h получены близкие значения конверсии пропанола-1 (49 и 50%, соответственно). Селективность образования лутидина **1** максимальна на цеолите Н-ZSM-5_h – 72%, основными побочными продуктами являются соединения, образующиеся в результате взаимодействия спирта с аммиаком и спирта с формальдегидом, которые обозначены «легкие». На цеолите Н-У_h селективность по 3,5-лутидину ниже (62%), образуется значительное количество 2-этил-3,5-диметил-, 3,4-диметил- и других алкилпиридинов.

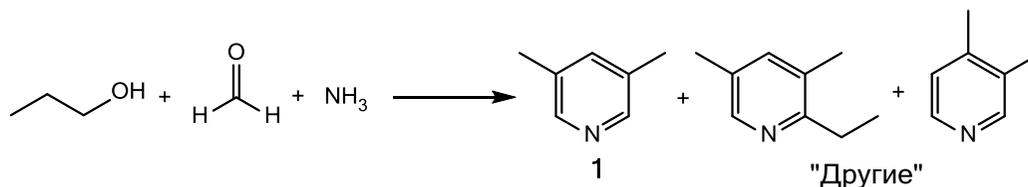
Как известно, в цеолитном катализе наиболее важными факторами, определяющими каталитические свойства этих материалов, являются топология цеолитного каркаса, пористые характеристики и кислотные свойства. Рассмотрим влияние указанных факторов на активность катализаторов и селективность образования продуктов в изученной реакции.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исследованных цеолитов

Образец	Si/Al	β, %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	V _{общ} , см ³ /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹	
								БКЦ	ЛКЦ
Н-ZSM-5 _h	12	95	295	0,13	0.19	0.29	0.61	395	154
Н-У _h	3.6	93	535	0.26	0.10	0.15	0.51	682	311

Примечания: β – степень кристалличности; S_{БЭТ} – удельная поверхность по методу БЭТ; V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} и V_{общ} – объем микро-, мезо-, макро- и общий объем пор соответственно; БКЦ – Бренстедовские кислотные центры; ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры.



Условия синтеза: 400°C, 7 ч⁻¹, 1,5 ч, мольное соотношение C₃H₇OH: CH₂O: NH₃ = 1: 0,8: 3

С х е м а 1. Реакция пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком

Сравнение каталитических свойств цеолитов в реакции пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком

Катализатор	Конверсия пропанола-1, %	Селективность, %			
		Пиридины			«Легкие» ²
		1	«Другие»	«Тяжелые» ¹	
H-ZSM-5 _h	49	72	6	2	20
H-Y _h	50	62	24	6	8

Примечания: ¹ – алкилпиридины с молекулярной массой выше 135; ² – пропилимин, бутилимин, ацеталь.

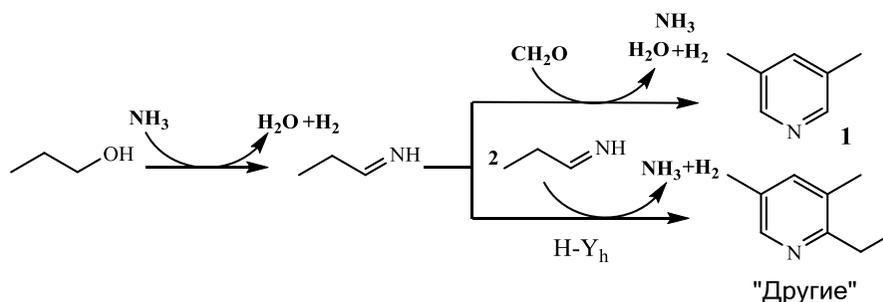
Рассчитанные размеры молекул (расчет выполнен в программе ACD/3D Viewer)

Название соединения	Размер молекулы, нм
3,5-Лутидин (1)	0.65×0.44
Пропилимин	0.55×0.32
Дипропилацеталь муравьиного альдегида	1.09×0.31
2-Этил-3,5-диметилпиридин	0.78×0.61
3,4-Лутидин	0.60×0.56

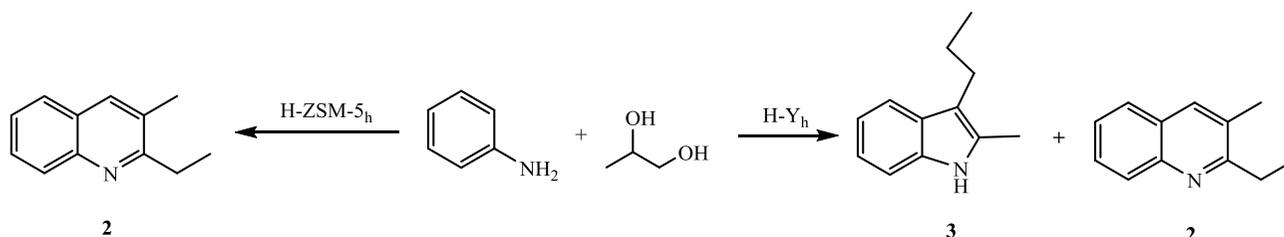
Структурные особенности цеолитов ZSM-5 и Y следующие [13]: цеолит ZSM-5 имеет пористую структуру, которая состоит из каналов двух типов: прямые с диаметром 0.53×0.56 нм и синусоидальные (эллиптические) с диаметром входного окна 0.51×0.55 нм. Цеолит Y имеет полостную структуру, состоящую из кубооктаэдров диаметром 1.3 нм, соединенных кольцами с диаметром 0.74 нм. Сравнение размеров молекул продуктов реакции (3,5-лутидина, 3,4-лутидина, 2-этил-3,5-диметилпиридина, пропилимина, дипропилацеталь муравьиного альдегида, табл. 3) с размером полостей и каналов цеолитов ZSM-5 и Y показывает, что эти величины очень близки, особенно в случае среднепористого цеолита ZSM-5. Следовательно, как возможность образования таких объемных молекул, как алкилпиридины, внутри пор цеолитов, где находятся наиболее сильные активные центры, так и диффузия образовавшихся соединений внутри пор цеолитов могут быть ограничены. Затрудненная диффузия молекул в порах цеолитов может вызвать блокировку пор, результатом чего является дезактивация катализатора. Поскольку оба исследованных катализатора обладают высокой концентрацией сильных кислотных центров, то ожидалось, что они проявят высокую активность в реакции. Однако высокая концентрация кислотных центров привела к быстрой дезактивации катализаторов, поэтому конверсия спирта оказалась невысокой (табл. 2).

Более высокую селективность образования 3,5-лутидина в присутствии цеолита H-ZSM-5_h по сравнению с цеолитом H-Y_h можно объяснить различием в строении пористой структуры цеолитов. Полостная структура цеолита H-Y_h с более широкими, чем у цеолита H-ZSM-5_h порами, обеспечивают образование как целевого 3,5-лутидина, так и более разветвленных алкилпиридинов. Образование последних в более узких, чем в цеолите H-Y_h, каналах цеолита H-ZSM-5_h затруднено, поэтому селективность по 3,5-лутидину выше. Менее селективное образование 3,5-лутидина на цеолите H-Y_h обусловлено также более высокой, по сравнению с цеолитом H-ZSM-5_h концентрацией кислотных центров, которые участвуют в образовании алкилпиридинов различными маршрутами (схема 2).

Интересные и неожиданные результаты получены нами при использовании цеолитов H-Y_h и ZSM-5_h в реакции анилина с 1,2-пропандиолом (схема 3). В известных способах продуктами указанной реакции являются, в зависимости от используемого катализатора, 2-, или 3-метилиндола, или диалкилхинолин [12]. При использовании в реакции анилина с 1,2-пропандиолом гранулированных иерархических цеолитов H-Y_h и ZSM-5_h, нами, наряду с 2-этил-3-метилхинолином **2**, впервые был синтезирован 2-метил-3-пропилиндола **3** (табл. 4).



С х е м а 2. Маршруты получения алкилпиридинов на цеолитах



Условия синтеза: автоклав, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, 10 % катализатора, хлорбензол, 9 ч

С х е м а 3. Реакция анилина с 1,2-пропандиолом

В присутствии исследованных образцов наблюдается практически полная конверсия анилина. Цеолит H-ZSM-5_h катализирует синтез 3-метил-2-этилхинолина **2** с селективностью 60%, а на образце H-Y_h, наряду с хинолином **2** (20%), образуется 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол **3** с селективностью 35%.

Т а б л и ц а 4

Каталитические свойства цеолитов в реакции анилина с 1,2-пропандиолом

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %		
		2	3	Другие
H-Y _h	98	20	35	45
H-ZSM-5 _h	99	60	2	38

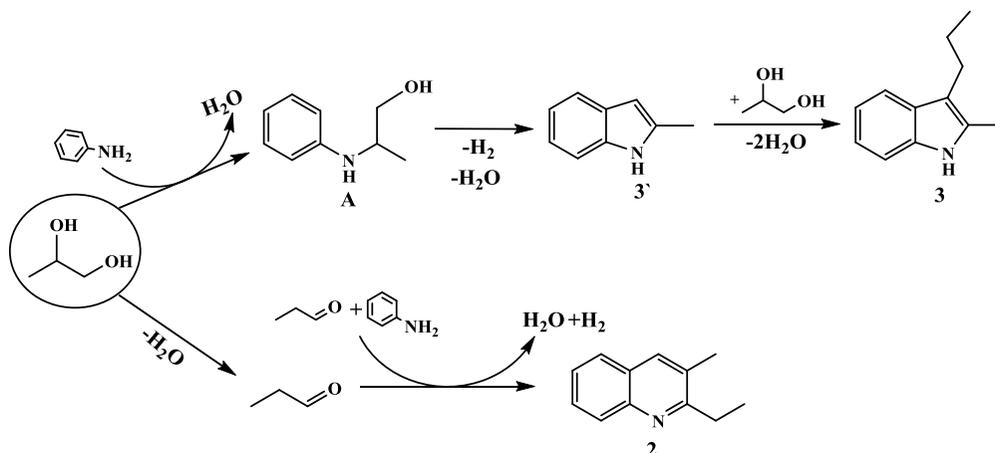
Примечания: Другие – N-пропиланилин, 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол, продукты превращения пропаналя и его взаимодействия с 1,2-пропандиолом (2-этил-4-метил-1,3-диоксолан) [12].

Поскольку для образования 3-метил-2-этилхинолина **2** и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола **3** требуются сильные кислотные центры [12], существенную роль в направлении реакции анилина с 1,2-пропандиолом играет доступность активных центров, на которую может

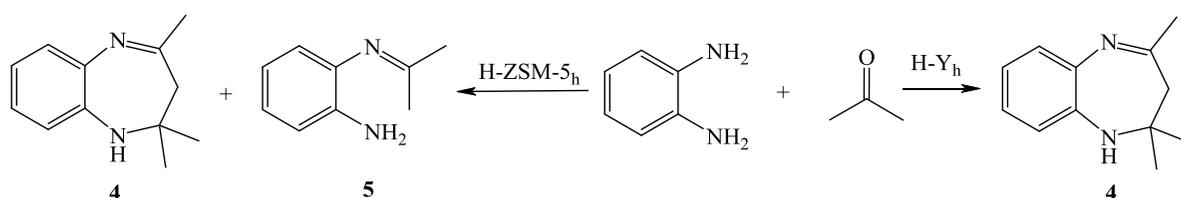
повлиять размер микропор цеолитов. В цеолите H-ZSM-5_h из-за размеров входных окон сильные кислотные центры внутри микропор доступны, по-видимому, только для 1,2-пропандиола. Поэтому дегидратация диола с образованием пропаналя может протекать на сильных кислотных центрах внутри пор, а взаимодействие альдегида с анилином – только в устьях пор (схема 4). Данный путь реакции приводит к образованию 3-метил-2-этилхинолина **2**. В цеолите с более широкими порами (H-Y_h) сильные кислотные центры внутри пор могут быть доступны как для 1,2-пропандиола, так и для молекул анилина. Это приводит к увеличению вероятности взаимодействия анилина с 1,2-пропандиолом с образованием 2-(фениламино)-пропанола (А), который ответственен за получение индолов [14].

Результаты изучения каталитических свойств цеолитов в реакции 1,2-фенилендиамин (ФДА) с ацетоном (схема 5) представлены в табл. 5.

Конверсия 1,2-фенилендиамин на образцах H-ZSM-5_h и H-Y_h составляет 94%. Основным продуктом реакции 1,2-фенилендиамин с ацетоном в присутствии цеолита H-Y_h является 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепин **4**. Под действием цеолита H-ZSM-5_h, наряду с бензодиазепином **4**, образуется N-(1-метилэтилиден)бензол-1,2-диамин **5**.

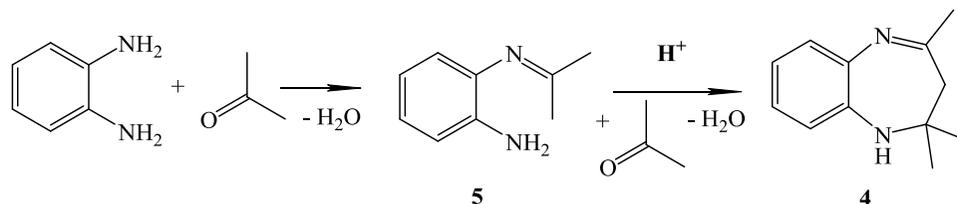


С х е м а 4. Маршруты синтеза 3-метил-2-этилхинолина(2) и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола (3)



Условия синтеза: автоклав, 10 % катализатора, 20 °С,
мольное соотношение 1,2-фенилендиамин: ацетон = 1:5, метанол, 1 ч.

С х е м а 5. Реакция 1,2-фенилендиамина с ацетоном



С х е м а 6. Маршрут получения 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина 4

Т а б л и ц а 5

Сравнение каталитических свойств цеолитов
в реакции 1,2-фенилендиамина с ацетоном

Катализатор	Конверсия 1,2-фенилен-диамина, %	Селективность, %		Выход 4, %
		4	5	
H-Y _h	94	100	—	94
H-ZSM-5 _h	94	83	17	78

Поскольку трансформация соединения 5 в бензодиазепин 4 протекает только на сильных кислотных центрах (схема 6) [5], то образование продукта 4 идет, главным образом, на кислотных центрах в устьях пор. В микропорах формирование бензодиазепина 4 невозможно, поскольку его размер (0.77 × 0.67 нм) превышает

размер микропор цеолитов. Поэтому меньшая селективность по бензодиазепину 4 на цеолите H-ZSM-5_h обусловлена недостаточно высокой концентрацией кислотных центров в нем. Значительное количество продукта 5 образуется, по-видимому, на более слабых поверхностных активных центрах.

Выводы. Изучено влияние структурного типа гранулированных иерархических цеолитов на их активность и селективность в реакциях: 1) пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком; 2) анилина с 1,2-пропандиолом; 3) 1,2-фенилендиамин с ацетоном.

Установлено, что на селективность образования 3,5-лутидина в реакции пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком; 3-метил-2-этилхинолина и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола в реакции анилина с 1,2-пропандиолом оказывает влияние не только концентрация кислотных центров, но и особенности структуры катализатора. Показано, что различия в селективности образования бензодиазепина на цеолитах H-ZSM-5_h и H-Y_h реакцией 1,2-фенилендиамин с ацетоном связаны только с концентрацией кислотных центров в катализаторах.

Разработаны способы получения 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина, 3,5-лутидина, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола, 3-метил-2-этилхинолина. В присутствии гранулированного иерархического цеолита H-Y_h с максимальной селективностью получены 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепин (100%) и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (35%), а на цеолите H-ZSM-5_h – 3,5-лутидин (72%) и 3-метил-2-этилхинолин (60%).

Литература

1. Weng M., Luo X., Jian L. [et.al.] Lutidine catalyzed highly thermal conductive graphite polyimide films via controlling grain size // *Applied Surface Science*. 2022. V. 578. P. 152029.
2. Kandepi V.V.K.M., Narender N. Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. № 3. P. 471–487.
3. Amin A., Qadir T., Sharma P.K. [et.al.] A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles // *The Open Medicinal Chemistry Journal*. 2022. V. 16. № 1. P. e187410452209010.
4. Zhang X., Li Y., Huo Y. [et.al.] Synthesis of pyridine bases from ethanol, methanol and ammonia

over micro-mesoporous Zn–OH/HZSM-5 catalyst // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 306. P. 110442.

5. Firdaus M., Prameswari M.D. Synthesis of 2,2,4-Trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine using Treated Natural Zeolite Catalyst // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2019. V. 14. № 1. P. 9.

6. Huang C., Li A., Chao Z.S. Heterogeneous catalytic synthesis of quinoline compounds from aniline and C₁–C₄ alcohols over zeolite-based catalysts // *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 76. P. 48275–48285.

7. Jia X., Khan W., Wu Z. [et.al.] Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies // *Advanced Powder Technology*. 2019. V. 30. № 3. P. 467–484.

8. Feliczak-Guzik A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 259. P. 33–45.

9. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A. [et.al.] Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 52. P. 32581–32590.

10. Grigorieva N.G., Bubenov S.V., Filippova N.A. [et.al.] Crystalline and amorphous aluminosilicates with varying pore structures in the synthesis of 1,5-benzodiazepine // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72. № 10. P. 2357–2365.

11. Grigorieva N.G., Kostyleva S.A., Bubenov S.V. [et.al.] A hierarchically zeolite Y for the N-heterocyclic compounds synthesis // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019. V. 23. P. 452–460.

12. Artem'eva A.S., Grigoreva N.G., Travkina O.S. [et.al.] Granulated hierarchical zeolites – novel pathways for utilizing bio-1,2-propanediol in the synthesis of practically important N-heterocycles // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2025. V. 386. P. 113478.

13. Сендеров Е.Е. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 292 с. [Senderov E.E. Zeolites, their synthesis and conditions of formation in nature. Moscow: Nauka, 1970. 292 p.]

14. Campanati M., Franceschini S., Piccolo O. [et.al.] Reaction pathway in the vapour-phase synthesis of indole and alkylindoles // *Journal of Catalysis*. 2005. V. 232. № 1. P. 1–9.



**ADVANCES IN THE SYNTHESIS OF N-HETEROCYCLIC COMPOUNDS
OVER NEW ZEOLITE CATALYSTS**

**© N.A. Filippova, A.S. Artem`eva, S.V. Bubennov,
O.S. Travkina, B.I. Kutepov, N.G. Grigoreva**

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Heterogeneous catalytic methods for obtaining 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine, 3,5-lutidine, 2-methyl-3-n-propyl-1H-indole, 3-methyl-2-ethylquinoline over new catalysts based on granulated hierarchical zeolites H-Y_h and H-ZSM-5_h have been developed. The dependence of the activity and selectivity of zeolites H-Y_h and H-ZSM-5_h on their structural type and physicochemical characteristics has been established in reactions of: 1) propanol-1 with formaldehyde and ammonia, 2) aniline with 1,2-propanediol, 3) 1,2-phenylenediamine with acetone. Zeolite H-Y_h provides selective production of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine (100%) and 2-methyl-3-n-propyl-1H-indole (35%), and zeolite H-ZSM-5_h – 3,5-lutidine (72%) and 2-ethyl-3-methylquinoline (60%).

Keywords: granulated hierarchical zeolites, zeolite H-ZSM-5, zeolite H-Y, N-heterocycles, quinolines, pyridines, benzodiazepines, indoles.