

УДК 542.97

DOI 10.17223/24135542/12/1

**Ю.В. Курченко<sup>1, 2</sup>, Г.О. Калашникова<sup>3</sup>, К.И. Шефер<sup>2</sup>, Е.А. Мельгунова<sup>2</sup>,  
В.Н. Панченко<sup>1, 2</sup>, Е.А. Селиванова<sup>3</sup>, А.И. Николаев<sup>3</sup>, М.Н. Тимофеева<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

<sup>3</sup> Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты, Россия)

## **Синтез 1,5-бензодиазепина из о-фенилендиамина и ацетона в присутствии титаносиликата АМ-4, модифицированного HNO<sub>3</sub>**

*Изучено влияние кислотной активации азотной кислотой (0,0625–0,25 моль/л) на физико-химические и каталитические свойства каркасного титаносиликата (АМ-4), синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита. Показано, что скорость и селективность реакции конденсации 1,2-фенилендиамина с ацетоном зависят от концентрации HNO<sub>3</sub> кислоты. Максимальный выход 1,5-бензодиазепина (75,1%) достигается при 50°C в присутствии АМ-4, модифицированного 0,25 М HNO<sub>3</sub>.*

**Ключевые слова:** 1,5-бензодиазепин, 1,2-фенилендиамин, ацетон, титаносиликат, линтисит, кислотная активация.

### **Введение**

Бензодиазепины – азотсодержащие гетероциклические соединения – находят широкое применение в современной медицинской химии и занимают лидирующее положение среди лекарственных препаратов. Они используются в качестве противосудорожных, анксиолитических, анальгетических, седативных, антидепрессивных и снотворных средств [1]. Одним из методов получения соединений данного класса является реакция циклоконденсации 1,2-фенилендиамина с кетонами. В качестве катализаторов могут быть использованы как бренстедовские, так и льюисовские кислоты. Например, в качестве гетерогенных катализаторов применяют цеолиты [2, 3], цеолитоподобные материалы [4–6], системы на основе глин [7] и др. Стоит отметить, что природа активных центров катализатора является важным параметром, влияющим на скорость реакции и выход продуктов реакции. Так, в работе [8] показано, что модифицированием природной монтмориллонитовой глины кислотами (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOAc и HCl) можно регулировать скорость и селективность реакции циклоконденсации 1,2-фенилендиамина (I) с ацетоном (рис. 1). В связи с этим каркасный титаносиликат (АМ-4), синтетический Na-аналог минералов семейства линтисита, может быть интересен как катализатор данного типа реакций.

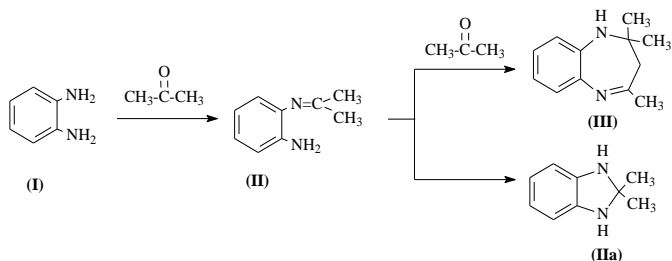


Рис. 1. Реакция циклоконденсации 1,2-фенилендиамина (I) с ацетоном

АМ-4 представляет собой структуру, состоящую из двумерных титано-силикатных наноблоков  $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , объединенных в единый каркас сшивающими катионами Na, с образованием широких каналов, занятых внекаркасными катионами Na и молекулами воды. Следует ожидать, что кислотная активация данного материала будет приводить к изменению природы активных центров, что может позволить управлять его каталитическими свойствами. В данной работе изучено влияние активации азотной кислотой (0,0625–0,25 моль/л) на физико-химические и каталитические свойства АМ-4 в реакции циклоконденсации (I) с ацетоном (см. рис. 1).

### Экспериментальная часть

В работе использовали 1,2-фенилендиамин (99,0%, Sigma-Aldrich), ацетон (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics). АМ-4 был получен по методике, описанной в [9]. Модифицирование АМ-4 проводили азотной кислотой с концентрацией 0,0625, 0,125 и 0,25 моль/л в течение 30 мин при комнатной температуре. Обозначение образцов приведено в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики систем на основе АМ-4

	Содержание, (мас. %)			Na/Si (моль/моль)	S <sub>БЭТ</sub> (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>Σ</sub> (см <sup>3</sup> /г)	РА <sup>a</sup> (кДж/моль)
	Na	Si	Ti				
АМ-4	32,3 ± 0,2	29,5 ± 0,2	34,3 ± 0,2	1,28	20,1	0,070	1 019
0,0625M АМ-4	8,8 ± 0,1	33,1 ± 0,2	54,2 ± 0,2	0,31	26,7	0,082	–
0,125M АМ-4	4,8 ± 0,1	35,9 ± 0,2	54,4 ± 0,2	0,16	28,7	0,088	–
0,25M АМ-4	0,7 ± 0,03	37,2 ± 0,2	54,5 ± 0,2	0,02	30,2	0,095	797

<sup>a</sup> РА – сила основных центров в единицах протонного средства.

Поверхностную кислотность образцов (рН<sub>ТНЗ</sub>, точка нулевого заряда) определяли методом массового титрования (методом Зёренсена–де Брюйна) [10]. Измерение проводили на комбинированном рН-метре / кондуктометре Mettler Toledo Multi S47.

Природа основных центров была исследована методом ИК-спектроскопии с использованием  $\text{CDCl}_3$  в качестве молекулы-зонда. ИК-спектры реги-

стрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S с использованием приставки DRS-8300S в области  $400\text{--}7\,000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ .

Реакцию конденсации (I) с ацетоном проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. В реактор загружали 0,1 ммоль (I), 0,1–0,4 ммоль ацетона, 4,0 мл метанола; смесь нагревали до  $50^\circ\text{C}$ . В реактор добавляли 5–40 мг катализатора. Момент прибавления катализатора считали за начало реакции. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и анализировали методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

## Результаты и их обсуждение

### 1. Исследование модифицирования АМ-4 азотной кислотой

Используя растворы азотной кислоты с концентрацией 0,0625, 0,125 и 0,25 моль/л, нами было приготовлено 3 образца. Химический состав полученных образцов приведен в табл. 1. Хорошо видно, что Na/Si мольное отношение получаемых материалов зависит от концентрации азотной кислоты. Отношение Na/Si снижается с 1,28 до 0,02 с увеличением концентрации кислоты до 0,25 моль/л. Это может указывать на вымывание «сшивающих» катионов натрия из Si- и Ti-слоев. Обработка АМ-4 кислотой также влияет и на структурные характеристики получаемых образцов. По данным РФА в рентгенограмме АМ-4 после его обработки 0,25М кислотой наблюдается смещение рефлекса  $d_{200}$  с  $6,0$  до  $7,5^\circ$  ( $2\theta$ ), что указывает на уменьшение параметров решетки.

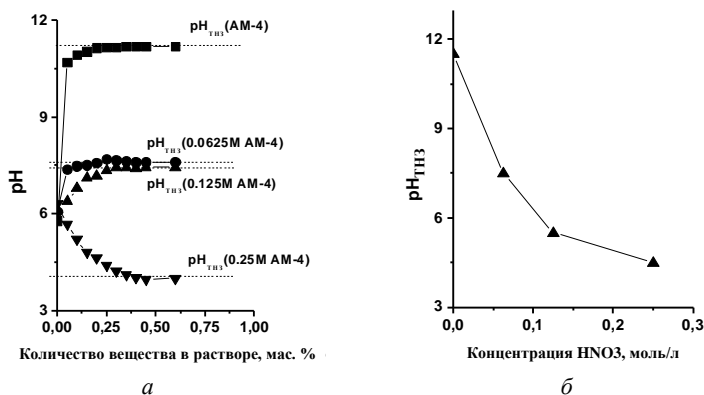


Рис. 2. Зависимости изменения pH суспензий от массы образца в водном растворе (а) и корреляция между  $\text{pH}_{\text{TiH}_3}$  и концентрацией используемой для модифицирования АМ-4 кислоты (б)

Результатом модифицирования АМ-4 кислотой является не только изменение химического состава и текстурных свойств, но и изменение природы активных центров. Основные свойства образцов были изучены мето-

дом ИК-спектроскопии с использованием  $\text{CDCl}_3$  в качестве молекулы зонда. Согласно полученным данным сила основных центров в АМ-4 в единицах протонного сродства (РА) равна 1 019 кДж/моль. Модифицирование АМ-4 0,25 моль/л азотной кислотой приводит к снижению силы центров до 797 кДж/моль, что связано с уменьшением количества Na в системе.

Модифицирование АМ-4 азотной кислотой приводит не только к изменению основности, но также сопровождается изменением поверхностной кислотности. Поверхностная кислотность образцов ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , точка нулевого заряда) была определена методом массового титрования (методом Зёренсена–де Брюина) [10]. Зависимости изменения pH суспензий от массы образца в водном растворе показаны на рис. 2, а. Согласно экспериментальным данным, поверхностная кислотность образцов ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) возрастает с увеличением концентрации кислоты до 0,25 М с 11, 5 (АМ-4) до 4,5 (0,25 М АМ-4) (рис. 2, б)

## 2. Исследование каталитических свойств АМ-4, модифицированного азотной кислотой

Каталитические свойства АМ-4, модифицированного азотной кислотой, были изучены в реакции циклоконденсации (I) с ацетоном (см. рис. 1) в растворе метанола, при мольном соотношении ацетон/(I) 2,5 и 50°C. В присутствии АМ-4 материалов реакция протекала гетерогенно с высокой скоростью. После отделения катализатора от реакционной массы реакция останавливалась. Согласно данным МС-ГЖХ основными продуктами реакции были 1,5-бензодиазепин (III) и диимин (II). Кроме того, в результате циклизации (II) наблюдалось в небольшом количестве образование дигидробензимидазола (IIa).

Кинетические кривые накопления продуктов реакции (II), (IIa) и (III) и расходования (I) в ходе реакции приведены на рис. 3. Хорошо видно, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии одна молекула ацетона присоединяется к (I) с образованием промежуточного продукта (II), который затем взаимодействует со второй молекулой ацетона с образованием (III). В течение первых 20–40 мин селективность реакции по (II) составляла 70–80%. Максимальный выход (III) (75,1%) наблюдался через 300 мин.

Концентрация кислоты, используемая для модифицирования АМ-4, влияла на скорость реакции и выход (III). С увеличением  $\text{HNO}_3$  концентрации скорость реакции и выход (III) линейно возрастали (рис. 4, а), что связано с ростом поверхностной кислотности с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  (рис. 4, б).

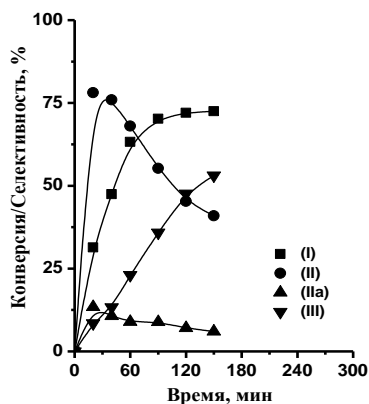


Рис. 3. Кинетика реакции конденсации (I) с ацетоном в присутствии 0,25 М АМ-4 (условия эксперимента: 0,1 ммоль (I), 0,12 ммоль ацетона, 28 мас.% (в расчете на (%)) катализатора, 4 мл MeOH, 50°C)

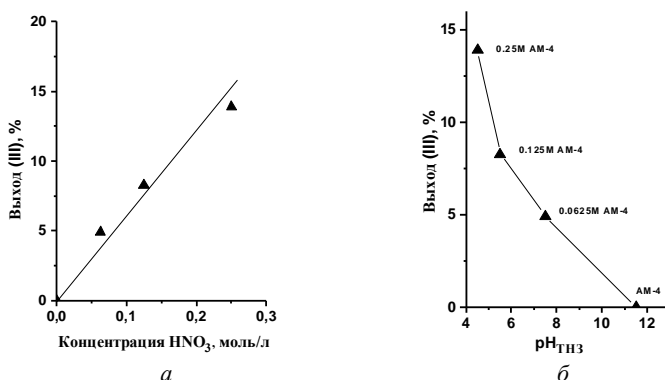


Рис. 4. Зависимость выхода (III) за 120 мин от концентрации кислоты (а) и  $\text{pH}_{\text{THZ}}$  (б)

Изучена возможность многократного использования самой активной системы 0,25 М АМ-4. Циклические испытания проводили в течение 120 мин при  $50^\circ\text{C}$ , мольном соотношении ацетон/(I) = 2,5 и 25 мас. % (в расчете на (I)) и загрузке катализатора. После каждого каталитического цикла продукты реакции выделяли экстракцией этилацетатом, катализатор промывали метанолом, сушили на воздухе и использовали в следующем цикле. Согласно полученным данным, конверсия (I) и селективности по основным продуктам реакции (II) и (III) существенно не изменялись в течение трех циклов (рис. 5).

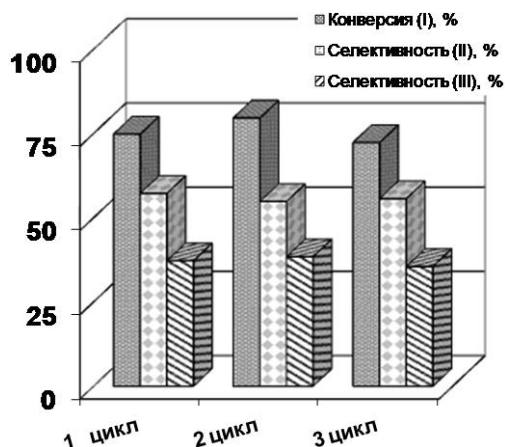


Рис. 5. Циклические испытания 0,25М АМ-4 в реакции циклоконденсации (I) с ацетоном (условия эксперимента: 0,1 ммоль (I), 0,25 ммоль ацетона, 25 мг катализатора, 4 мл MeOH,  $50^\circ\text{C}$ , 120 мин)

Сравнение каталитических свойств 0,25 М АМ-4 со свойствами систем, описанных в литературе [2, 4, 6, 8], проводили при отсутствии растворителя, при  $50^\circ\text{C}$ , мольном соотношении ацетон/(I) 4,0 и 20 мас. % (в расчете на (I)) и загрузке катализатора. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в присутствии 0,25 М АМ-4 за 3 и 5 ч реакции выход (III) был 58 и 67% соответ-

ственно, что сопоставимо с активностью микропористого железосодержащего никельфосфатного цеолита (см. табл. 2, № 2) и намного превышает активности цеолитов H-ZSM-5 (Si/Al 28, структурный тип MFI) и цеолита бета ( $\beta$ -Zeolite, Si/Al 30, структурный тип BEA) (см. табл. 2, № 4–5). В то же время его активность ниже активностей цеолита HY (Si/Al 2,5, структурный тип FAU) и металлоорганического каркаса MIL-100(Al) (см. табл. 2, № 6–7).

Таблица 2

**Каталитические свойства 0,25M AM-4 и цеолитов  
в реакции циклизации (I) с ацетоном\***

№	Катализатор	Диаметр пор, Å	Время, ч	Выход (III), %	Источник
1	0,25M AM-4	5,2 × 8,7 8,7 × 8,7	3 (5)	58 (67)	Данная работа
2	6,5%Fe-VSB-5		5	64	[4]
3	0,25M Mt	3,3	3	87	[8]
4	H-ZSM-5	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	5	32	[4]
5	$\beta$ -zeolite	6,6 × 6,7 5,6 × 5,6	5	39	[2]
6	HY	7,4 × 7,4	3	82	[2,4]
7	MIL-100(Al)	25 и 29	3 (5)	68 (75)	[6]

\* 0,1 ммоль (I), 0,4 ммоль ацетона, 0,02 г катализатора, 50°C.

Различие в активностях связано с различием текстурных характеристик данных систем. Активность каталитических систем возрастает с увеличением диаметра пор. Особенно это проявляется при сравнении активности 0,25 M AM-4 с активностью монтмориллонита, модифицированного 0,25 M азотной кислотой (см. табл. 2, № 1 и 3). Поверхностная кислотность ( $pH_{\text{ТНЗ}}$ ), измеренная методом массового титрования, для 0,25M Mt и 0,25 M AM-4 различалась незначительно и была равна 4,8 и 4,5 соответственно. Однако удельная поверхность и суммарный объем пор для 0,25M Mt и 0,25 M AM-4 существенно различались и составили 112 и 30,2 м<sup>2</sup>/г и 0,164 и 0,095 см<sup>3</sup>/г соответственно. Это может указывать на высокую доступность активных центров в 0,25M Mt образце по сравнению с 0,25 M AM-4.

### Заключение

В работе изучен каталитический потенциал каркасного титансиликата (AM-4), синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита в реакции синтеза 1,5-бензодиазепина из 1,2-фенилендиаминa и ацетона. Показано, что кислотная активация AM-4 азотной кислотой (0,0625–0,25 моль/л) изменяет химический состав, структурные, текстурные и кислотно-основные свойства AM-4, что позволяет регулировать скорость реакции и выход 1,5-бензодиазепина. Максимальный выход 1,5-бензодиазепина составил 75,1% при 50°C в присутствии AM-4, модифицированного 0,25 M HNO<sub>3</sub>.

Показана возможность использования 0,25 М АМ-4 в циклических испытаниях. Образец может быть использован как минимум в трех циклах без изменения своих каталитических свойств.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.А. Приходько за анализ образцов методом масс-спектрометрии.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8), государственного задания по теме НИР Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН 0226-2016-0005.*

### Литература

1. Schutz H. In benzodiazepines. Heidelberg : Springer, 1982.
2. Tajbakhsh M., Heravi M.M., Mohajerani B., Ahmadi A.N. Natural HEU type zeolite catalyzed Biginelli reaction for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H) one derivatives // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. № 247. P. 213–2119.
3. Majid S.A., Khanday W.A., Tomar R. Synthesis of 1,5-benzodiazepine and its derivatives by condensation reaction using H-MCM-22 as catalyst // J. Biomed. Biotechn. 2012. № 2012. P. 1–6.
4. Timofeeva M.N., Prikhod'ko S.A., Makarova K.O., Malyshev M.E., Panchenko V.N., Ayupov A.B., Jhung S.H. Iron-containing materials as catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone // React. Kinet., Mech. Catal. 2017. № 121. P. 689–699.
5. Climent M.J., Corma A., Iborra S., Santos L.L. Multisite solid catalyst for cascade reactions: The direct synthesis of benzodiazepines from nitro compounds // Chem. Eur. J. 2009. № 15. P. 8834–8841.
6. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Prikhod'ko S.A., Ayupov A.B., Larichev Yu.V., Khan N.A., Jhung S.H. Metal-organic frameworks as efficient catalytic systems for the synthesis of 1,5-benzodiazepines from 1,2-phenylenediamine and ketones // J. of Catal. 2017. № 354. P. 128–137.
7. González B., Trujillano R., Vicente M.A., Gil A., Panchenko V.N., Petrova E.A., Timofeeva M.N. Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone // Appl. Clay Sci. 2017. № 146. P. 388–396.
8. Timofeeva M.N., Petrova E.A., Mel'gunova E.A., Gil A., Vicente M.A., Panchenko V.N. Synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone in the presence of catalytic systems based on montmorillonite: Effect of the surface acidity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (опубл. 03.08.2018).
9. Калашникова Г.О. Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратной трансформации линтиситоподобных титаносиликатов : дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2016. 158 с.
10. Иконникова К.В. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. 85 с.

### Информация об авторах:

**Курченко Юлия Васильевна**, магистрант кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: [JulyaKurchenko@mail.ru](mailto:JulyaKurchenko@mail.ru).

Калашникова Галина Олеговна, канд. техн. наук, научный сотрудник Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: galka27\_89@mail.ru

Шефер Кристина Ивановна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kristinka10@gmail.com

Мельгунова Елена Александровна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: melena@catalysis.ru

Панченко Валентина Николаевна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru

Селиванова Екатерина Андреевна, канд. геол.-минер. наук, младший научный сотрудник Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: selivanova\_e\_a@mail.ru

Николаев Анатолий Иванович, член-корреспондент РАН, д-р техн. наук, начальник отдела Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2018, 12, 6–15. DOI: 10.17223/24135542/12/1

Y.V. Kurchenko<sup>1,2</sup>, G.O. Kalashikova<sup>3</sup>, K.I. Shefer<sup>1</sup>, E.A. Mel'gunova<sup>1</sup>,  
V.N. Panchenko<sup>1,2</sup>, E.A. Selivanova<sup>3</sup>, A.I. Nikolaev<sup>3</sup>, M.N. Timofeeva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)

<sup>2</sup> Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

<sup>3</sup> Nanomaterials Research Centre of Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russia)

### Synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone in the presence of a layered titanosilicate modified with HNO<sub>3</sub>

1,5-Benzodiazepine and its derivatives represent the important class of compounds with a wide range of biological applications. One of the ways for the synthesis of 1,5-benzodiazepine is cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine (I) with ketones. Here we demonstrated synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone in the presence of a layered titanosilicate AM-4. The crystal structure of AM-4 is built from octahedra of TiO<sub>6</sub> and tetrahedra of SiO<sub>4</sub> that form layers perpendicular to [001]. We studied the effect of acid activation with 0.0625–0.25M nitric acid on its physicochemical and catalytic properties. Materials were characterized by X-ray diffraction, elemental analysis and N<sub>2</sub>-adsorption/desorption analyses. According to elemental analysis, modification of AM-4 with HNO<sub>3</sub> leads to the leaching of “crosslinking” sodium cations from the Si and Ti layers. The Na/Si ratio decreases from 1.28 to 0.02 with an increase in acid concentration to 0.25 mol/l. X-ray diffraction data point a decrease in the lattice parameters (*d*<sub>200</sub>) from 6.0 to 7.5° (2θ) after activation of AM-4 with an acid. Moreover, the specific surface and porosity of the system increase with increasing acid concentration. It was found that activation of AM-4 with HNO<sub>3</sub> leads to the formation of Brønsted acidity due to the leaching of interlayer Na cations by acid. Surface acidity was determined as zero point of charge of the surface (pH<sub>PZC</sub>) by the method of mass titration in aqueous solution. Surface acidity was found to raise with increasing HNO<sub>3</sub> concentration from 11.5 (AM-4) to 4.5 (0.25M AM-4). According to Infrared spectroscopy using CDCl<sub>3</sub> as probe molecules, strength of basic sites decreases of with increasing HNO<sub>3</sub> concentration from 1019 kJ/mol to 797 kJ/mol (0.25M AM-4).

The catalytic behaviour of AM-4 activated with HNO<sub>3</sub> was investigated in the cyclocondensation of (I) with acetone at the acetone/(I) molar ratio of 2.5 in a metha-



nol solution at 50 °C. It was found that the reaction rate and yield of 1,5-benzodiazepine depend on  $\text{HNO}_3$  concentration. The increasing  $\text{HNO}_3$  concentration led to a rise in reaction rate and yield of 1,5-benzodiazepine, simultaneously. The maximal yield of 1,5-benzodiazepine (75.1%) was observed in the presence of 0.25M AM-4 with a high surface acidity ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 4.5$ ).

Recycling experiments point that yield of 1,5-benzodiazepine does not change during at least three catalytic cycles for 0.25M AM-4. Activity of 0.25M AM-4 was higher in compared with zeolites H-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al} = 28$ ) and  $\beta$ -Zeolite ( $\text{Si}/\text{Al} = 30$ ). At the same time activity of montmorillonite activated with 0.25M  $\text{HNO}_3$  than that of 0.25M AM-4 was higher in spite similar surface acidity ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  4.8 (0.25M Mt) and 4.5 (0.25M AM-4)). This phenomenon can be related to the difference in textural properties which affect the accessibility of reactants.

**Key words:** 1,5-Benzodiazepine; 1,2-Phenylenediamine; Acetone; Titanosilicate; AM-4; activation with  $\text{HNO}_3$ .

## References

1. Schutz H. *In benzodiazepines*. Springer: Heidelberg, Germany, 1982.
2. Tajbakhsh M., Heravi M.M., Mohajerani B., Ahmadi A.N. (2006) Natural HEU type zeolite catalyzed Biginelli reaction for the synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H) one derivatives // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 247. pp. 213–2119.
3. S.A. Majid, W.A. Khanday, R. Tomar (2012) Synthesis of 1,5-benzodiazepine and its derivatives by condensation reaction using H-MCM-22 as catalyst // *J. Biomed. Biotechn.* 2012. pp. 1–6.
4. Timofeeva M.N., Prikhod'ko S.A., Makarova K.O., Malyshev M.E., Panchenko V.N., Ayupov A.B., Jhung S. H. (2017) Iron-containing materials as catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone // *React. Kinet., Mech. Catal.* 121. pp. 689–699.
5. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, L.L. Santos (2009) Multisite solid catalyst for cascade reactions: The direct synthesis of benzodiazepines from nitro compounds // *Chem. Eur. J.* 15. pp. 8834–8841.
6. M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, S.A. Prikhod'ko, A.B. Ayupov, Yu.V. Larichev, N.A. Khan, S.H. Jhung, (2017) Metal-organic frameworks as efficient catalytic systems for the synthesis of 1,5-benzodiazepines from 1,2-phenylenediamine and ketones // *J. of Catal.* 354. pp. 128–137.
7. González B., Trujillano R., Vicente M.A., Gil A., Panchenko V.N., Petrova E.A., Timofeeva M.N. (2017) Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodeazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone // *Appl. Clay Sci.* 146. pp. 388–396.
8. M.N. Timofeeva, E.A. Petrova, E.A. Mel'gunova, A. Gil, M.A. Vicente, V.N. Panchenko (2018) Synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone in the presence of catalytic systems based on montmorillonite: Effect of the surface acidity // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. pp. 1213–1218.
9. Kalashnikova G.O. (2016) *Getting new sorbents of cesium, silver and iodine by reversible transformation of linterite-like titanium silicates*: diss. cand. techn. science, Apatity, 158 s.
10. Ikonnikova K.V. (2011) *Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of the surface of solids: a tutorial*. Tomsk: publishing house of Tomsk Polytechnic University. 85 s.

### Information about the authors:

**Kurchenko Julia Vasil'evna**, student of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: JuliaKurchenko@mail.ru.

**Kalashnikova Galina Olegovna**, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher of Nanomaterials Research Centre of Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russia). E-mail: galka27\_89@mail.ru

**Shefer Kristina Ivanovna**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; (Novosibirsk, Russia). E-mail: kristinka10@gmail.com

**Mel'gunova Elena Aleksandrovna**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; (Novosibirsk, Russia). E-mail melenacatalysis.ru

**Panchenko Valentina Nikolaevna**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; associate professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru.

**Selivanova Ekaterina Andreevna**, Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Research Assistant of Nanomaterials Research Centre of Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russia). E-mail: selivanova\_e\_a@mail.ru.

**Nikolaev Anatoly Ivanovich**, Correspondent member of RAS, Doctor of Engineering Sciences, head of department of Nanomaterials Research Centre of Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russia). E-mail: nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Timofeeva Maria Nikolaevna**, Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; Professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalysis.ru