

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.6+547-304.2

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.20-28

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА

Ю.А. Лисицын

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

### Аннотация

В водных растворах 7–16 М серной кислоты при 40 °С изучен процесс непрямого катодного аминирования N,N-диметиланилина с помощью системы Ti(IV) – NH<sub>2</sub>OH. Повышение концентрации кислоты сопровождается возрастанием эффективности аминокатион-радикального замещения. В 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получены N,N-диметил-*n*- и N,N-диметил-*m*-фенилендиамины (2:3) с общими выходами по току и диметиланилину соответственно 94% и 100%. Проведен сравнительный анализ результатов аминирования N,N-диметиланилина и анилина в сернокислых средах.

**Ключевые слова:** катод, медиаторная система Ti(IV)/Ti(III), гидроксилламин, N,N-диметиланилин, аминокатион-радикальное ароматическое замещение

### Введение

В водных растворах серной кислоты электрохимическое аминирование анилина с помощью гидроксилламина и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) приводит к образованию изомерных фенилендиаминов [1]. Их состав и общий выход по току (ВТ) зависят главным образом от концентрации кислоты, определяющей состояние анилина в катодите [1–3] и редокс-потенциал пары Ti(IV)/Ti(III) [4, 5].

В 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ароматический субстрат находится практически исключительно в протонированном состоянии, дезактивированном по отношению к электрофильным реагентам, и единственным продуктом замещения, образующимся с выходом по току 0.1%, является *m*-фенилендиамин [6]. В первом приближении процесс электрохимической функционализации ионов анилина можно описать схемой 1 [3, 5, 7].

Катод:



Катодит:



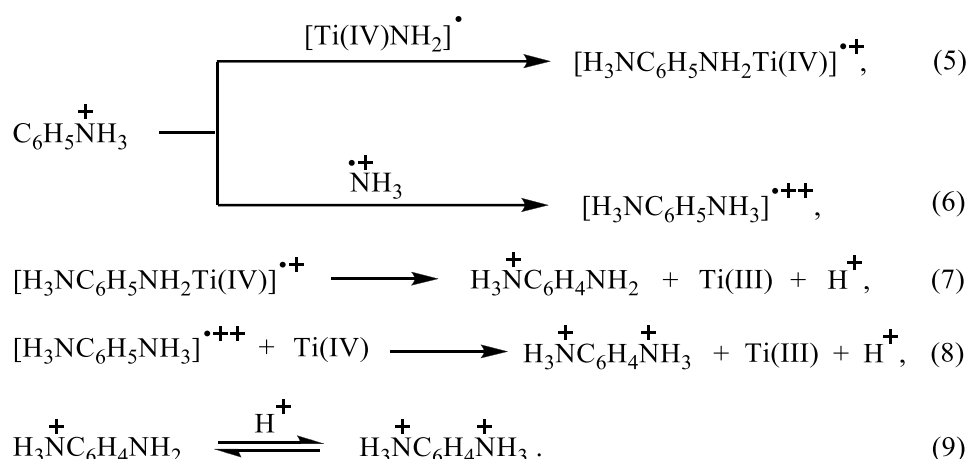
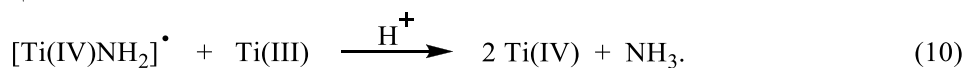


Схема 1

Основное количество гидроксиламина в этих условиях превращается в аммиак (ионы аммония) вследствие высокой скорости конкурентной замещению реакции:



Повышение концентрации кислоты в катодите сопровождается появлением активированных молекулярных ассоциатов анилина, возникающих, по-видимому, вследствие взаимодействия катионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  с сульфат-ионами. Содержание частиц  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$ , дающих при аминировании *n*- и *o*-фенилендиамины, максимально в растворах 9–11 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1]. В данных средах *m*-фенилендиамин образуется лишь в следовых количествах, а доминирующим продуктом замещения является *n*-фенилендиамин, его ВТ более чем в три раза превышает выход *орто*-изомера.

В настоящей работе в сернокислых средах проведена серия электролизмов системы  $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{N,N}$ -диметиланилин. Цель исследования заключалась в сравнительном анализе процессов аминирования анилинов, содержащих незамещенную и замещенную аминогруппы, а также в оценке возможности селективного синтеза *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина.

### Экспериментальная часть

Аминирование *N,N*-диметиланилина проводили в трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке нашей конструкции [1], позволяющей работать как с твердым, так и с жидким катодами при постоянстве площади последнего в условиях интенсивного перемешивания электролита. В настоящем исследовании в качестве катода использовали ртутный (11.0 см<sup>2</sup>) и платиновый (8.2 см<sup>2</sup>) электроды. Ячейка с разделенными керамической диафрагмой катодным и анодным пространствами имела рубашку для термостатирования, капилляр Луггина, обратный холодильник и капилляр для подачи инертного газа в катодит.

Катодит объемом 25 мл содержал водный раствор серной кислоты требуемой концентрации, 0.1 М Ti(IV), 0.2 М NH<sub>2</sub>OH и 0.1 М N,N-диметиланилина. Электролит, перемешиваемый при помощи магнитной мешалки IKA RET basic safety control (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Германия), в течение 30 мин деаэрировали потоком аргона, пропущенным через склянку Дрекселя, содержащую H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> исследуемой концентрации, затем нагревали до 40 °С и подвергали электролизу при пропускании инертного газа над раствором.

Платиновый катод (проволоку диаметром 1 мм, свернутую в виде конусообразной спирали с уменьшающимся радиусом при удалении от диафрагмы) перед экспериментом промывали последовательно ацетоном и водой и подвергали анодно-катодной поляризации при силе тока ±0.5 А в растворе кислоты рассматриваемой концентрации. В качестве анода и анолита использовали электрод из платинированной платины [8, с. 21] и раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеющий концентрацию кислоты катодита.

Аминирование N,N-диметиланилина выполняли при плотности тока ( $i$ ) –2 мА/см<sup>2</sup> с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Metrohm, Нидерланды). Потенциал катода контролировали относительно хлоридсеребряного электрода.

После окончания электролиза катодит перемешивали в инертной атмосфере ячейки еще 10 мин. Затем, разбавив холодной водой до концентрации кислоты 1.0–1.5 М, нейтрализовали последовательной обработкой насыщенным водным раствором NaOH (при охлаждении) и NaHCO<sub>3</sub>.

Изомерные диметилфенилендиамины экстрагировали хлороформом, концентрировали в вакууме [ротаторный испаритель RE-52AA (LEKI, Финляндия)] и анализировали с помощью хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия), используя пламенно-ионизационный детектор и капиллярные колонки ВРХ35 и SP-Sil 8 CB (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Температура колонок составляла 160 °С, давление гелия, газа-носителя, – 200 кПа.

В работе использовали раствор 1.2 М Ti(IV) в водной 4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ч.д.а.); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.); перекристаллизованный в воде серноокислый гидроксилламин (Acros, 99%); перегнанные ацетон (ч.д.а.) и хлороформ (х.ч.); NaOH (ч.д.а.); NaHCO<sub>3</sub> (х.ч.); N,N-диметиланилин (ч.), очищенный вакуумной перегонкой над KOH (Acros, for analysis, 85%); изомерные N,N-диметиланилины, полученные из их солянокислых солей (Aldrich, 99%); ртуть (P0), очищенную обработкой кислородом воздуха в 10%-ном водном растворе перегнанной HNO<sub>3</sub> (х.ч.); бидистиллированную воду.

### Результаты и их обсуждение

Учитывая данные о влиянии концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на эффективность и региоселективность процесса электрохимического аминирования анилина [1, 6], электролиз системы Ti(IV) – NH<sub>2</sub>OH – N,N-диметиланилин проводили при трех ключевых концентрациях кислоты, в ее 7, 10 и 16 М водных растворах. Выбор 7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> был связан с резким увеличением в более кислых средах общего ВТ изомерных фенилендиаминов, обусловленным, с одной стороны, активацией ионов анилина вследствие процессов их ассоциации с сульфат-ионами, а с другой – уменьшением доли аминирующего реагента, исчезающего

в нецелевой реакции (10) из-за смещения равновесия (4) вправо и снижения восстановительного потенциала титана(III) [5]. В 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой катодное восстановление  $\text{Ti(IV)}$  протекает уже обратимо [5], практически полное отсутствие *m*-фенилендиамин давало определенный шанс селективного синтеза N,N-диметил-*n*-фенилендиамина за счет ожидаемого проявления стерического эффекта метильных групп. В растворе же 16 М кислоты наблюдается наиболее существенное подавление реакции образования аммиака при очень малой вероятности протекания процесса сульфирования ароматического кольца N,N-диметиланилина (в 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфирование анилина приводит к уменьшению общего выхода изомерных фенилендиаминов по субстрату до 90% [1]).

Принимая во внимание, что при катион-радикальном аминировании органических соединений роль катода ограничена генерированием  $\text{Ti(III)}$  [1–3], для гарантированного предотвращения нецелевого процесса электрохимического восстановления ионов гидроксония в 7 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (точнее частиц  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  [9]) в качестве катода использовали ртутный электрод, характеризующийся высоким перенапряжением выделения водорода [10]. В более кислых средах применяли платиновый катод. Так как титан(III) образуется не только на рабочем электроде, но и в реакциях типа (7) и (8), для снижения его концентрации в католите и, следовательно, скорости реакции (10) электролиз системы, содержащей N,N-диметиланилин, проводили при плотности тока, в три раза меньшей по сравнению с использованной при аминировании анилина [1]. Количество электричества ( $Q$ ), пропускаемое через электролит, составляло 241.2 Кл и соответствовало половине теоретически необходимого для полной конверсии источника аминокрадикалов в процессе с потреблением одного электрона на его молекулу. Мерой эффективности электрохимического процесса служил общий выход по току изомерных N,N-диметилфенилендиаминов.

Во всех рассмотренных средах аминирование N,N-диметиланилина протекает при положительных потенциалах, то есть в отсутствие процесса катодного выделения  $\text{H}_2$ . При замене у атома азота анилина атомов водорода на метильные группы влияние кислотности электролита на результаты функционализации ароматического субстрата в целом сохраняется. В случае использования ртутного катода в 7 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  общие выходы по току N,N-диметилфенилендиаминов (табл. 1) и фенилендиаминов (~3% [1]) являются невысокими. Повышение концентрации кислоты сопровождается возрастанием эффективности замещения (табл. 1; выходы фенилендиаминов в 10 и 16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляют соответственно около 31% и 67% [1]).

Зависимости изомерного состава N,N-диметилфенилендиаминов от содержания кислоты (табл. 1) также похожи на соответствующие зависимости фенилендиаминов [1]. Как и в случае *n*- и *o*-фенилендиаминов, доли N,N-диметил-*n*- и N,N-диметил-*o*-фенилендиаминов максимальны в растворе 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в средах с большей и меньшей концентрациями кислоты возрастает доля *мета*-изомера. Однако наличие более объемных по сравнению с атомами водорода электронодонорных метильных заместителей при атоме азота приводит к трем основным последствиям – снижению доли *орто*-изомера, повышению соотношения *мета*-изомер/*пара*-изомер во всех сернокислых католитах и существенному падению общего выхода диаминосоединений в 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Табл. 1

Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на изомерный состав и выходы по току  $\text{N,N}$ -диметилфенилендиаминов в процессе аминирования  $\text{N,N}$ -диметиланилина [ $c_{\text{Ti(IV)}} = 0.1 \text{ M}$ ,  $c_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2} = 0.1 \text{ M}$ ,  $i = -2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 241.2 \text{ Кл}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , М	ВТ (доля), %			
	<i>орто</i>	<i>пара</i>	<i>мета</i>	$\Sigma$
7	~0 (~0)	0.62 (57.9)	0.45 (42.1)	1.07
10	0.09 (2.0)	4.42 (94.4)	0.17 (3.6)	4.68
16	~0 (~0)	38.0 (40.3)	56.2 (59.7)	94.2

Примечание. В 7 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  катод – Hg, в 10 и 16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Pt.

В растворах с концентрацией кислоты более 0.5 М  $\text{N,N}$ -диметиланилин, подобно анилину и его замещенным производным [11–13], может, по-видимому, находиться в виде катионов I, молекулярных ассоциатов II, ионных пар III и катионных ассоциатов IV (схема 2).

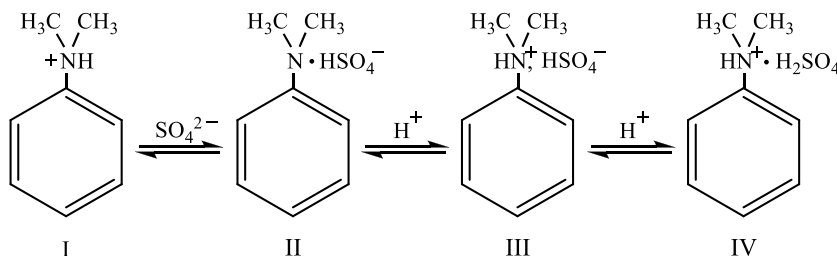


Схема 2

Основным аминирующим реагентом в данных средах является аминокатион-радикал (уравнение (6)), проявляющий ярко выраженные электрофильные свойства [2, 3, 14]. Диметиламмониевые группы в ионах  $\text{N,N}$ -диметиланилина и его ассоциатах с молекулами серной кислоты выступают по отношению к катион-радикалам дезактивирующими *мета*-ориентантами. Молекулярные ассоциаты II, напротив, являются активированными, и атака аминокатион-радикалов направляется диметиламиногруппами в *орто*- и *пара*-положения ароматических колец. Что касается ионных пар III, то влияние в них положительных зарядов диметиламмониевых групп на кольца в значительной степени компенсировано отрицательными зарядами гидросульфат-ионов, за исключением эффекта поля [15, 16], и дезактивированными являются только *орто*-положения колец, тогда как *мета*- и *пара*-положения являются практически равнозначными и неактивированными. Следовательно, атака аминокатион-радикалами частиц I и IV должна приводить к образованию  $\text{N,N}$ -диметил-*м*-фенилендиамина, частиц II –  $\text{N,N}$ -диметил-*п*- и  $\text{N,N}$ -диметил-*о*-фенилендиамина, а частиц III – главным образом  $\text{N,N}$ -диметил-*п*- и  $\text{N,N}$ -диметил-*м*-фенилендиамина.

Результаты аминирования  $\text{N,N}$ -диметиланилина (табл. 1) свидетельствуют о том, что часть субстрата определенно находится в виде его активированных ассоциатов II. Однако концентрация и доля этих ассоциатов существенно ниже концентрации и доли аналогичных частиц, образуемых молекулами анилина в тех

же самых условиях. На это, в первую очередь, указывают существенно меньшие выходы по току и доли N,N-диметил-*o*-фенилендиамин по сравнению с *o*-фенилендиамином [1], хотя при функционализации анилина и использовалась более высокая катодная плотность тока; ВТ *o*-фенилендиамин в растворах 7, 10 и 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляют соответственно около 0.4%, 7.6% и 1.1%, а доли – 13%, 24% и 1.6%. Кроме того, во всех растворах общие выходы и доли *o*- и *n*-фенилендиаминов [1] также больше аналогичных величин, полученных для N,N-диметил-*o*- и N,N-диметил-*n*-фенилендиаминов (табл. 1).

Меньшая доля молекулярных ассоциатов в сернокислых растворах N,N-диметиланилина обусловлена, вероятно, тем, что метильные группы, подавая электронную плотность на протонированный атом азота, усиливают прочность связи N–H, вследствие чего затрудняют отрыв протона сульфат-ионом от N,N-диметиламмониевой группы (рK<sub>a</sub> N,N-диметиланилина и анилина равны соответственно 5.15 и 4.62 [17]).

N,N-диметил-*n*-фенилендиамин может образовываться как из ассоциатов II, так и из ионных пар III. Принимая в расчет долю *meta*-изомера в 10 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 1), можно утверждать, что замена в молекулярных ассоциатах аминогрупп на диметиламиногруппы приводит к резкому возрастанию отношения *para*-изомер/*ortho*-изомер ([1], табл. 1). Такой результат является, очевидно, следствием проявления стерического эффекта метильных групп. Однако, хотя селективность функционализации N,N-диметиланилина до N,N-диметил-*n*-фенилендиамин в этих условиях и достигает 94.4% (табл. 1), низкая эффективность процесса замещения не позволяет, по-видимому, использовать электрохимический вариант аминирования для препаративного синтеза вышеупомянутого продукта.

Замена аминогруппы на диметиламиногруппу находит отражение и в увеличении отношения *meta*-изомер/*para*-изомер в 7 и 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно с 0.10 до 0.73 и с 0.67 до 1.48 ([1], табл. 1). Данный результат обусловлен, по-видимому, меньшей дезактивацией ароматических колец в частицах I и IV по сравнению с кольцами в подобных им частицах анилина. В средах с концентрацией кислоты 10 и более моль/л повышение отношения *meta*-изомер/*para*-изомер связано также с уменьшением доли ионных пар вследствие ослабления электростатического взаимодействия.

Наибольший общий выход изомерных N,N-диметилфенилендиаминов наблюдается в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 1). В этих условиях за счет высокой протогенной активности раствора и невысокого восстановительного потенциала Ti(III) в наименьшей степени проявляется конкурентная замещению реакция образования амиака, и ВТ диметилфенилендиаминов достигает 94.2%.

Во всех рассмотренных средах выходы изомерных N,N-диметилфенилендиаминов по N,N-диметиланилину являются количественными.

Таким образом, появление у атома азота анилина метильных групп вместо атомов водорода приводит к уменьшению дезактивирующего влияния протонированного заместителя, проявлению стерического эффекта и снижению общей доли молекулярных ассоциатов и ионных пар субстрата. К сожалению, использование системы Ti(IV) – NH<sub>2</sub>OH – N,N-диметиланилин для электросинтеза N,N-диметил-*n*-фенилендиамин является, по-видимому, нецелесообразным.

## Литература

1. Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование. VII. Введение аминогруппы в ароматическое кольцо // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, Вып. 2. – С. 286–290.
2. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование непредельных и ароматических соединений // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 103–114.
3. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. Электрохимическое катион-радикальное аминирование ароматических соединений // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. 49, № 5. – С. 121–128.
4. Fatouros N., Krulic D., Larabi N. Electrochemical kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) couple in sulfuric acid // J. Electroanal. Chem. – 2004. – V. 568, No 1–2. – P. 55–64. – doi: 10.1016/j.jelechem.2004.01.006.
5. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Зявкина Ю.И., Штырлин В.Г. Электрохимическое аминирование. Медиаторная система Ti(IV)/Ti(III) в водных растворах серной кислоты // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 544–555.
6. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование. II. Реакционная способность ароматических соединений // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, Вып. 11. – С. 2542–2546.
7. Mischejda Ch.J., Campbell D.H. Amphoteric amino radicals // Tetrahedron Lett. – 1977. – V. 18, No 6. – P. 577–580. – doi: 10.1016/S0040-4039(01)92698-X.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Практикум по электрохимии. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
9. Либрович Н.Б., Майоров В.Д. Ионно-молекулярный состав водных растворов серной кислоты при 25 °С // Изв. АН. СССР. Сер. хим. – 1977. – Т. 26, № 3. – С. 684–687.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.
11. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. Электрохимическое аминирование. Селективная функционализация *para*- и *ortho*-анилидинов в водных растворах серной кислоты // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 125–128. – doi: 10.1134/S0424857018130339.
12. Лисицын Ю.А. Электрохимическое аминирование *n*-хлоранилина // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 2. – С. 222–230. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.2.222-230.
13. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. Электрохимическое аминирование изомерных хлоранилинов в водных растворах серной кислоты // Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 5. – С. 450–455. – doi: 10.31857/S0424857020050084.
14. Citterio A., Gentile A., Minisci F., Navarrini V., Sarravalle M., Ventura S. Polar effects in free radical reactions. Homolytic aromatic amination by the amino radical cation,  $^+\text{NH}_2$ : Reactivity and selectivity // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49, No 23. – P. 4479–4482. – doi: 10.1021/jo00197a030.
15. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
16. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 5: Физическая органическая химия. – М.: ВИНТИ, 1985. – 380 с.
17. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1991. – 448 с.

Поступила в редакцию  
17.01.2021

Лисицын Юрий Анатольевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии  
Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru](mailto:Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru)

ISSN 2542-064X (Print)  
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2021, vol. 163, no. 1, pp. 20–28

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.20-28

### Electrochemical Amination of N,N-Dimethylaniline

Yu.A. Lisitsyn

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: \*[Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru](mailto:Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru)

Received January 17, 2021

#### Abstract

The process of indirect cathodic amination of N,N-dimethylaniline using the Ti(IV) – NH<sub>2</sub>OH system was studied in aqueous solutions of 7–16 M sulfuric acid at 40 °C. An increase in the acid concentration was accompanied by a raise in the efficiency of amine radical cation substitution. In 16 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, N,N-dimethyl-*p*- and N,N-dimethyl-*m*-phenylenediamines (2:3) were obtained with the total current and dimethylaniline yields of 94% and 100%, respectively. Comparative analysis of the results of amination of N,N-dimethylaniline and aniline in the sulfuric acid media was carried out.

**Keywords:** cathode, Ti(IV)/Ti(III) mediator system, hydroxylamine, N,N-dimethylaniline, amine radical cation aromatic substitution

#### References

1. Lisitsyn Yu.A., Makarova O.N., Kargin Yu.M. Electrochemical amination: VII. Introduction of amino group into aromatic ring. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 2, pp. 275–279.
2. Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. Electrochemical amination of unsaturated and aromatic compounds. *Russ. J. Electrochem.*, vol. 36, no. 2, pp. 89–99. doi: 10.1007/BF02756893.
3. Lisitsyn Yu.A., Busygina N.V., Kargin, Yu.M. Electrochemical cation-radical amination of aromatic compounds. *Ross. Khim. Zh.*, 2005, vol. 49, no. 5, pp. 121–128. (In Russian)
4. Fatouros N., Krulic D., Larabi N. Electrochemical kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) couple in sulfuric acid. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 568, nos. 1–2, pp. 55–64. doi: 10.1016/j.jelechem.2004.01.006.
5. Lisitsyn Yu.A., Busygina N.V., Zyavkina Yu.I., Shtyrin V.G. Electrochemical amination. Ti(IV)/Ti(III) mediator system in aqueous solutions of sulfuric acid. *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 512–523. doi: 10.1134/S1023193510050046.
6. Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. Electrochemical amination. III. Reactivity of aromatic compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1993, vol. 63, no. 11, pt. 2, pp. 1764–1766.
7. Michejda Ch.J., Campbell D.H. Amphoteric amino radicals. *Tetrahedron Lett.*, 1977, vol. 18, no. 6, pp. 577–580. doi: 10.1016/S0040-4039(01)92698-X.
8. Damaskin B.B., Petrii O.A. *Praktikum po elektrokhemii* [Laboratory Course in Electrochemistry]. Moscow, Vyssh. Shk., 1991. 288 p. (In Russian)
9. Librovich N.B. Maiorov V.D. Ionic-molecular composition of aqueous sulfuric acid solutions at 25°. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1977, vol. 26, no. 3, pp. 621–623. doi: 10.1007/BF01179485.



10. Damaskin B.B., Petrii O.A., Tsirlina G.A. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. St. Petersburg, Lan', 2015. 672 p. (In Russian)
11. Lisitsyn Yu.A., Sukhov A.V. Electrochemical amination. Selective functionalization of *para*- and *ortho*-anisidines in aqueous sulfuric acid solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 12, pp. 1294–1297. doi: 10.1134/S102319351813027X.
12. Lisitsyn Yu.A. Electrochemical amination of *para*-chloroaniline. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 2, pp. 222–230. doi: 10.26907/2542-064X.2019.2.222-230. (In Russian)
13. Lisitsyn Yu.A., Sukhov A.V. Electrochemical amination of isomeric chloroanilines in aqueous solutions of sulfuric acid. *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 426–430. doi: 10.1134/S1023193520050080.
14. Citterio A., Gentile A., Minisci F., Navarrini V., Serravalle M., Ventura S. Polar effects in free radical reactions. Homolytic aromatic amination by the amino radical cation,  $^{\bullet}\text{NH}_3^+$ : Reactivity and selectivity. *J. Org. Chem.*, 1984, vol. 49, no. 23, pp. 4479–4482. doi: 10.1021/jo00197a030.
15. Ingold C.K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Ithaca, London, Cornell Univ. Press, 1969. 1266 p.
16. *Nomenklaturnye pravila IYuPAK po khimii. T. 5. Fizicheskaya organicheskaya khimiya* [IUPAC Nomenclature Rules for Chemistry]. Vol. 5: Physical organic chemistry. Moscow, VINITI, 1985. 380 p. (In Russian)
17. Sykes P. *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman Publ. Group, 1986. 416 p.

⟨ **Для цитирования:** Лисицын Ю.А. Электрохимическое аминирование N,N-диметиланилина // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2021. – Т. 163, кн. 1. – С. 20–28. – doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.20-28. ⟩

⟨ **For citation:** Lisitsyn Yu.A. Electrochemical amination of N,N-dimethylaniline. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 1, pp. 20–28. doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.20-28. (In Russian) ⟩