

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ХЛОРАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2020 г. Ю. А. Лисицын<sup>а</sup>, \*, А. В. Сухов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

\*e-mail: Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

В водных растворах 9–17 М серной кислоты изучены процессы непрямого катодного аминирования *пара*-, *орто*- и *мета*-хлоранилинов с помощью системы Ti(IV)–NH<sub>2</sub>OH. Эффективность и региоселективность катион-радикального замещения возрастают с повышением кислотности и температуры электролита. При функционализации *пара*-хлоранилина в 17 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получен 4-хлор-1,3-фенилендиамин с массовой долей 99.7% и выходом по гидроксиламину при его полной конверсии 91%, единственным побочным продуктом аминирования является *пара*-фенилендиамин.

**Ключевые слова:** катод, медиаторная система Ti(IV)/Ti(III), гидроксиламин, аминокатион-радикал, хлоранилины, катион-радикальное ароматическое замещение, хлорфенилендиамины

**DOI:** 10.31857/S0424857020050084

### ВВЕДЕНИЕ

Аминирование ароматических субстратов с помощью гидроксилamina и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) дает соответствующие моно- и/или диаминосоединения [1, 2]. Изомерный состав и выходы фенилендиаминов зависят от концентрации серной кислоты и природы заместителя в ароматическом кольце, определяющих, по-видимому, относительное содержание в катодите молекулярных ассоциатов  $ArNH_2 \cdot HSO_4^-$ , ионных пар  $ArNH_3^+$ ,  $HSO_4^-$  и катионов  $ArNH_3^+$  [3–8]. В ассоциатах ароматические кольца активированы по отношению к электрофильным реагентам. В ионных парах вследствие воздействия гидросульфат-ионов влияние аммониевых групп ограничено эффектом поля [9], и кольца дезактивированы в меньшей степени, чем в катионах. В ассоциатах и катионах за ориентацию замещения отвечают соответственно амино- и аммониевая группы [10], а в ионных парах – заместитель, за исключением соседних с аммониевой группой дезактивированных положений ароматического кольца (в ионной паре  $C_6H_5NH_3^+$ ,  $HSO_4^-$  *пара*- и *мета*-положения, вероятно, практически равнозначны для атаки аминокатион-радикала).

При функционализации анизола, субстрата, активированного по отношению к аминокатион-радикалам, практически единственным конеч-

ным продуктом замещения является 4-метокси-1,3-фенилендиамин [5], что позволяет осуществить его высокоселективный синтез из *пара*- и *орто*-анизидинов [8]. В случае же аминирования хлорбензола, дезактивированного соединения, образуются все изомерные хлорфенилендиамины, кроме 5-хлор-1,3-изомера [7]. Данный результат объясняется тем, что если анизидины в сернокислых растворах находятся фактически только в виде катионов, связанных и отчасти несвязанных в ионные пары [3, 5, 8], то хлоранилины присутствуют и в форме молекулярных ассоциатов [7], поскольку атом хлора, оттягивающий на себя электронную плотность с кольца изомерного хлоранилина, облегчает отрыв протона от аммониевой группы сульфат-ионом.

Несмотря на образование в процессе аминирования пяти изомерных хлорфенилендиаминов, анализ зависимости их распределения от концентрации серной кислоты [7] и результаты пробного электролиза системы Ti(IV)–NH<sub>2</sub>OH–*n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> [3] указывают на возможность селективного синтеза одного из них, а именно 4-хлор-1,3-фенилендиамина (4-Cl-1,3-ФДА), который может быть использован, например, для получения термостойких огнестойких высокопрочных волокон, пленок и лаков [11]. С целью нахождения условий, благоприятствующих образованию 4-Cl-1,3-ФДА, и получения данных, подтверждающих корректность интерпретации результатов аминирования хлорбензола [7], в на-

<sup>1</sup> Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

стоящей работе изучены процессы аминирования *пара*-, *орто*- и *мета*-хлоранилинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аминирование хлоранилинов выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с разделенными керамической диафрагмой катодным и анодным пространствами. В комплект ячейки входили платиновый катод (8.2 см<sup>2</sup>), анод из платинированной платины, обратный холодильник, капилляр Луггина, капилляр для подачи инертного газа.

Катодит объемом 25 мл содержал 0.1 М Ti(IV), 0.2 М NH<sub>2</sub>OH, 0.2 М изомерного хлоранилина и водный раствор серной кислоты требуемой концентрации. Перед проведением электролиза катодит, перемешиваемый при помощи магнитной мешалки IKA RET basic safety control (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Германия), дезаэрировали потоком аргона, пропущенным предварительно через склянку Дрекселя с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> исследуемой концентрации. В ходе электролиза аргон пропускали над катодитом, скорость вращения оси магнита мешалки составляла 1200 об/мин.

Аминирование ароматических субстратов проводили при плотности тока -2 мА/см<sup>2</sup> с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Metrohm, Нидерланды) или IPC-Pro MF (Вольта, Россия). Перед электролизом катод, промытый ацетоном и водой, подвергали анодно-катодной поляризации в водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> рассматриваемой концентрации при силе тока ±0.5 А. Регистрацию катодного потенциала в процессе аминирования осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода. В качестве анолита использовали водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеющий концентрацию кислоты катодита.

После завершения электролиза катодит разбавляли холодной водой до концентрации кислоты 1–1.5 М, подщелачивали при охлаждении насыщенным водным раствором NaOH и нейтрализовали NaHCO<sub>3</sub>.

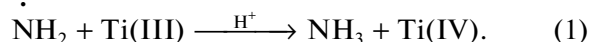
Аминосоединения, экстрагированные бензолом [12, 13], анализировали с помощью хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Рос-

сия) с пламенно-ионизационным детектором. Температура капиллярных колонок CP-Sil 8 CB и ВРХ35 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и давление гелия, газа-носителя, составляли 160°C и 200 кПа.

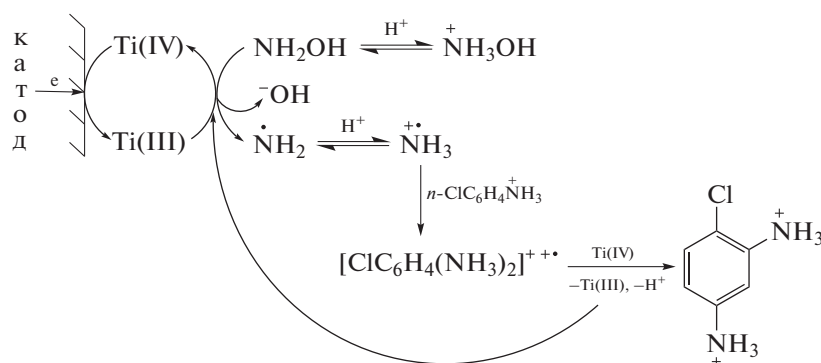
В работе использовали раствор 1.2 М Ti(IV) в водной 4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (“ч. д. а.”); сульфат гидроксил-аминия (Acros, 99%), перекристаллизованный в воде; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (“х. ч.”); NaOH (“ч. д. а.”); NaHCO<sub>3</sub> (“х. ч.”); перегнанные ацетон (“ч. д. а.”) и бензол (“х. ч.”); *пара*-, *орто*- (Lancaster, 98%) и *мета*-хлоранилины (Lancaster, 99%), очищенные вакуумной перегонкой над КОН (Acros, for analysis, 85%); сублимированные в вакууме *пара*- (“ч.”), *орто*- (“ч.”), *мета*-фенилендиамины (Acros, 99 + %), 4-хлор-1,3-, 4-хлор-1,2- (Aldrich, 97%), 3-хлор-1,2- (Matrix, 95 + %) и 5-хлор-1,3-фенилендиамины (Lancaster, 97%); сублимированные в вакууме 2-хлор-1,4- и 2-хлор-1,3-фенилендиамины, полученные соответственно из сульфата 2-хлор-1,4-фенилендиамины (Aldrich, 95%) и восстановлением титаном(III) 1-хлор-2,6-динитробензола (Lancaster, 98 + %); бидистиллированную воду.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При аминировании хлорбензола [7] 4-Cl-1,3-ФДА образуется главным образом из ионных пар *пара*- и в меньшей степени *орто*-хлоранилиниев. Наиболее высокие выходы по току (ВТ) хлорфенилендиамины (до 27.6%) наблюдаются в средах с высоким содержанием серной кислоты, в которых минимальны концентрации молекулярных ассоциатов хлоранилинов и скорость конкурентной замещению реакции (1):



Изначально особые перспективы синтеза 4-Cl-1,3-ФДА связывали с аминированием *пара*-хлоранилина, так как функционализация как его ионных пар, так и катионов должна приводить только к целевому продукту. В частицах *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> за ориентацию замещения отвечает атом хлора [7], в катионе – главным образом <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>-группа [10]. Процесс аминирования на примере иона *пара*-хлоранилина можно представить в первом приближении следующей схемой:



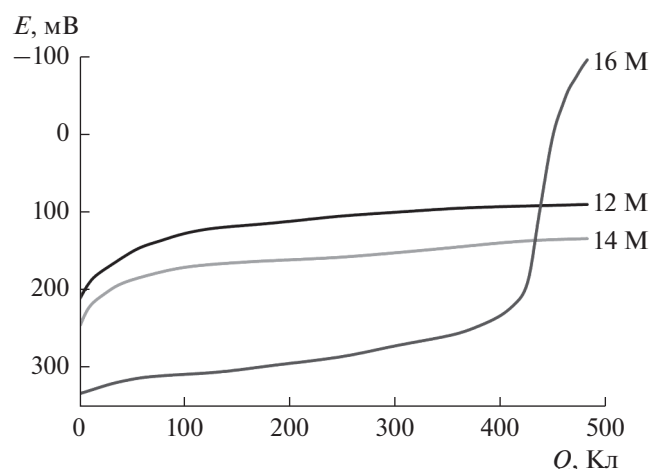


Рис. 1. Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на вид кулонопотенциограмм в процессе аминирования *para*-хлоранилина при  $40^\circ\text{C}$ .

Поскольку при аминировании хлорбензола резкое возрастание ВТ и доли 4-Cl-1,3-ФДА среди изомерных хлорфенилендиаминов наблюдается в средах с концентрацией серной кислоты более  $9\text{ M}$  [7], электролиз системы  $\text{Ti(IV)}-\text{NH}_2\text{OH}-n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  проводили в ее  $9\text{--}17\text{ M}$  водных растворах. Выбор нижней границы концентрации обуславливался также тем, что при аминировании анилина в растворах  $9\text{--}11\text{ M H}_2\text{SO}_4$  практически все аминокатион-радикалы взаимодействуют только с высокорекционноспособными ассоциатами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$ , а *meta*-фенилендиамин, образующийся из ионных пар  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+, \text{HSO}_4^-$ , а затем и из ионов анилина, вновь появляется лишь в более кислых средах [14]. Экспериментальные условия были аналогичны использованным при аминировании анилина [8]. Количество электричества, пропускаемое через электролит, составляло  $482.4\text{ Кл}$  и соответствовало полной теоретической выработке гидроксиламина в процессе с участием одного электрона на его молекулу.

Аминирование *para*-хлоранилина в растворе  $9\text{ M H}_2\text{SO}_4$  при  $40^\circ\text{C}$  протекает при потенциалах электрохимического восстановления ионов гидроксония. Так как при электролизе системы  $\text{Ti(IV)}-\text{NH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , проводимом при более высокой катодной плотности тока ( $6\text{ мА/см}^2$ ), выделение водорода наблюдается лишь в средах с концентрацией кислоты менее  $7\text{ M}$  [14], можно полагать, что в присутствии *para*-хлоранилина данный процесс является электрокаталитическим [15].

Функционализация ароматического субстрата идет в отсутствие восстановления ионов гидроксония в католитах с содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $12$  и бо-

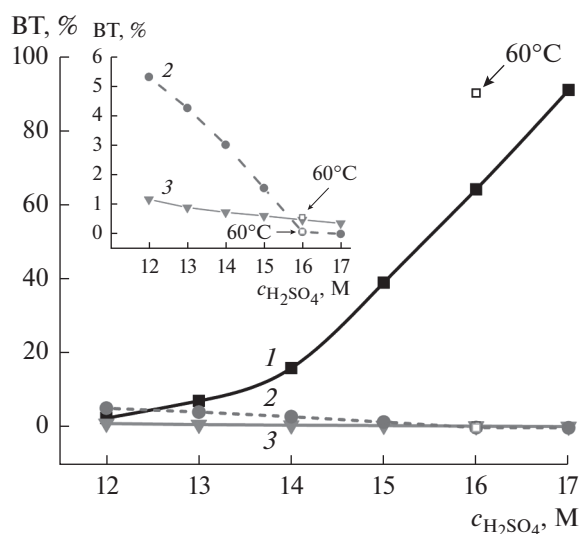


Рис. 2. Зависимости выходов по току 4-Cl-1,3-ФДА (1), 4-Cl-1,2-ФДА (2) и *para*-фенилендиамина (3) от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при аминировании *para*-хлоранилина.

лее  $\text{M}$ , однако в  $12\text{--}14\text{ M}$  растворах еще существенной является скорость реакции (1). Вследствие образования  $\text{Ti(IV)}$  в этой реакции на кулонопотенциограммах, регистрируемых в данных средах (рис. 1), отсутствует скачок потенциала катода, характерный для более кислых растворов. Аминирование *para*-хлоранилина протекает по цепному механизму (схема), и смещение потенциала связано с процессом катодного выделения водорода, проявляющимся после полной конверсии гидроксиламина и восстановления большей части  $\text{Ti(IV)}$  до  $\text{Ti(III)}$ .

Как и ожидалось, продуктами аминирования *para*-хлоранилина в рассматриваемых условиях являются 4-Cl-1,3-ФДА, 4-хлор-1,2-фенилендиамин (4-Cl-1,2-ФДА) и *para*-фенилендиамин. 4-Cl-1,2-ФДА образуется из ассоциатов, включающих молекулу *para*-хлоранилина и гидросульфат-ион, *para*-фенилендиамин является продуктом *unco*-замещения [9, 10] атома хлора в кольце хлоранилина.

В растворе  $9\text{ M H}_2\text{SO}_4$  общий ВТ изомерных хлорфенилендиаминов и *para*-фенилендиамина составляет менее  $1\%$ . Повышение концентрации кислоты ведет к подавлению процесса выделения водорода, возрастанию редокс-потенциала медиаторной системы  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$  [16, 17], снижению скорости реакции (1) и повышению общей эффективности замещения за счет образования 4-Cl-1,3-ФДА (рис. 2). Выход 4-Cl-1,2-ФДА при этом падает вследствие уменьшения концентрации ассоциатов  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$ . В  $17\text{ M H}_2\text{SO}_4$  ВТ 4-Cl-1,3-ФДА достигает  $91.0\%$ , а массовая доля —  $99.7\%$ , единственным побочным продуктом, об-

**Таблица 1.** Влияние температуры на выходы по току изомерных хлорфенилендиаминов при аминировании *орто*-хлоранилина в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

T, °C	ВТ, %				
	4-Cl-1,3-ФДА	2-Cl-1,3-ФДА	2-Cl-1,4-ФДА	3-Cl-1,2-ФДА	Σ
20	26.8	9.8	3.14	0.12	39.9
40	41.2	11.0	2.98	0.10	55.3
60	67.2	11.9	2.91	0.09	82.1

разующимся с выходом 0.36%, является *пара*-фенилендиамин. ВТ 4-Cl-1,3-ФДА превышает 90% и в 16 М кислоте при увеличении температуры электролиза до 60°C (рис. 2).

Учитывая результаты функционализации хлорбензола [7] и *пара*-хлоранилина, электролиз системы Ti(IV)–NH<sub>2</sub>OH–*o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> проводили только в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

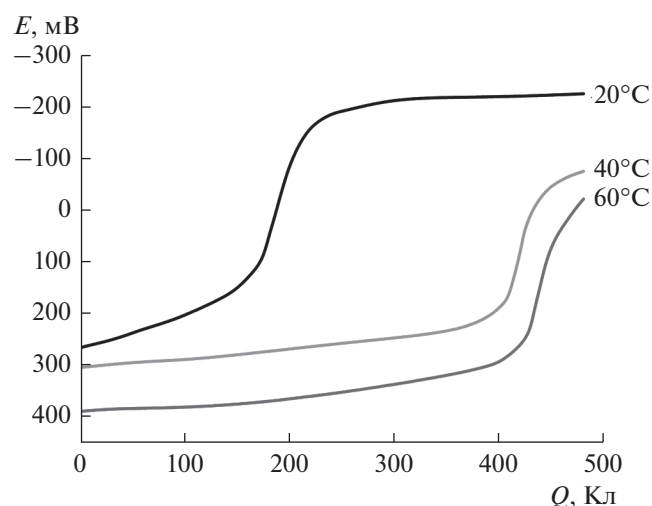
При аминировании *орто*-хлоранилина, как и в случае *пара*-изомера, основным продуктом замещения является 4-Cl-1,3-ФДА, однако электрохимический процесс, в соответствии с нашими ожиданиями, протекает менее селективно (табл. 1). Наряду с 4-Cl-1,3-ФДА обнаруживаются также 2-хлор-1,3-фенилендиамин (2-Cl-1,3-ФДА), 2-хлор-1,4-фенилендиамин (2-Cl-1,4-ФДА), 3-хлор-1,2-фенилендиамин (3-Cl-1,2-ФДА) и *орто*-фенилендиамин. 4-Cl-1,3-ФДА и 2-Cl-1,3-ФДА образуются, очевидно, из ионных пар и ионов *орто*-хлоранилина, а два последних изомерных хлорфенилендиамина – из ассоциатов *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> · HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, присутствующих в 16 М серной кислоте в довольно малой концентрации. Поскольку водородная связь в ассоциатах слабее электростатического взаимодействия в ионных парах [5], повышение температуры электролита с 20 до 60°C сопровождается снижением выходов 2-Cl-1,4-ФДА и 3-Cl-1,2-ФДА (табл. 1) вследствие теплового движения компонентов электролита, выход *орто*-фенилендиамина при этом возрастает с 0.17 до 0.27%.

В эксперименте, выполненном при 20°C, после потребления количества электричества более 150 Кл потенциал электрода смещается в область значений, при которых протекает процесс электрохимического восстановления ионов гидроксония (рис. 3). Повышение температуры электролиза способствует подавлению данного процесса и возрастанию общей эффективности замещения главным образом за счет образования 4-Cl-1,3-ФДА (табл. 1). Однако, несмотря на увеличение доли 4-Cl-1,3-ФДА, его селективный синтез из *орто*-хлоранилина в сернокислых средах, по-видимому, невозможен.

Для уточнения общей картины процесса аминирования хлорбензола до хлорфенилендиаминов нами была осуществлена функционализация

и *мета*-хлоранилина в 16 и 16.6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Продуктами замещения для данного субстрата являются 2-Cl-1,4-ФДА, 4-Cl-1,2-ФДА, 3-Cl-1,2-ФДА, 5-хлор-1,3-фенилендиамин (5-Cl-1,3-ФДА) и *мета*-фенилендиамин. При 40°C общие выходы хлорфенилендиаминов по току в этих средах достигают 61.9 и 69.3%. Повышение температуры раствора 16.6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 60°C приводит к увеличению общего ВТ хлорфенилендиаминов до 84.6%. Если при 40°C выходы 2-Cl-1,4-ФДА, 4-Cl-1,2-ФДА, 3-Cl-1,2-ФДА, 5-Cl-1,3-ФДА и *мета*-фенилендиамина составляют соответственно 49.7, 16.0, 1.42, 2.23 и 1.44%, то при 60°C – 66.2, 15.2, 1.12, 2.09 и 2.18%.

Влияние температуры на выходы изомерных хлорфенилендиаминов хорошо согласуется с тем, что 2-Cl-1,4-ФДА – продукт аминирования главным образом ионных пар *мета*-хлоранилина, а 4-Cl-1,2-ФДА и 3-Cl-1,2-ФДА – ассоциатов *мета*-хлоранилина. Тогда как наличие 5-Cl-1,3-ФДА определено связано с функционализацией катионов *мета*-хлоранилина (при 40°C ВТ 5-Cl-1,3-ФДА, составляющий в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.53%, меньше, чем в 16.6 М растворе). Незначительные количества 5-Cl-1,3-изомера, регистрируемые



**Рис. 3.** Кулонопотенциограммы, полученные при электрохимическом аминировании *орто*-хлоранилина в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

при аминировании *мета*-хлоранилина, подтверждают наш вывод о том, что при аминировании хлорбензола в сильноокислых средах именно связанные в ионные пары катионы *мета*-хлоранилина отвечают за образование 2-Cl-1,4-ФДА [7]. Низкая реакционная способность ароматических колец катионов по сравнению с кольцами в ионных парах и явилась причиной отсутствия 5-Cl-1,3-ФДА в процессе функционализации хлорбензола [7].

По окончании процессов аминирования изомерных хлоранилинов в 15–17 М  $H_2SO_4$  при 40 и 60°C катоды имели зеленовато-голубой (*пара*- и *орто*-хлоранилины) или серо-коричневый (*мета*-хлоранилин) цвет, переходящий в черно-фиолетовый, характерный для растворов Ti(III) [18], только после разбавления водой. Этот факт согласуется с полученными при аминировании хлорбензола данными [7], свидетельствующими об участии хлоранилинов в процессах комплексообразования с ионами титана. Обесцвечивание проб разбавленных катодов при добавлении к ним сернистого гидроксиламина указывает на то, что в данных средах наблюдается полная конверсия гидроксиламина, и выходы продуктов замещения по току соответствуют выходам по источнику аминорадикалов.

При всех рассмотренных концентрациях  $H_2SO_4$  общие выходы диаминосоединений по *пара*-, *орто*- и *мета*-хлоранилину являются количественными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, находятся в полном соответствии с нашими представлениями о состоянии анилинов в сернистых средах [1–8, 14] и интерпретацией результатов аминирования хлорбензола до изомерных хлорфенилендиаминов [7]. Повышение содержания серной кислоты в катодите и его температуры ведет к снижению концентрации молекулярных ассоциатов хлоранилинов, увеличению доли ионных пар хлоранилиний и, как следствие, возрастанию региоселективности замещения. Влияние дезактивированных по отношению к аминокатион-радикалам ионов хлоранилиний на состав хлорфенилендиаминов проявляется в незначительной степени даже в растворах 16–17 М  $H_2SO_4$ .

В средах с высоким содержанием кислоты, в которых отсутствуют ассоциаты *пара*-хлоранилина, совпадение ориентирующего влияния атома хлора и аммониевой группы соответственно в ионных парах и катионах *пара*-хлоранилина дает возможность осуществить высокоселективный синтез 4-Cl-1,3-ФДА из *пара*-хлоранилина. В 17 М  $H_2SO_4$  при 40°C выход по току (гидроксиламину) и массовая доля 4-Cl-1,3-ФДА достигают

91 и 99.7%. Схожие результаты наблюдаются и в 16 М  $H_2SO_4$  при 60°C.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственной программы России по повышению конкурентоспособности Казанского федерального университета и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-01061).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын, Ю.А., Каргин, Ю.М. Электрохимическое аминирование непредельных и ароматических соединений. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 103. [Lisitsyn, Yu.A. and Kargin, Yu.M., Electrochemical amination of unsaturated and aromatic compounds, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 89.]
2. Лисицын, Ю.А., Каргин, Ю.М., Бусыгина, Н.В. Электрохимическое катион-радикальное аминирование ароматических соединений. *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49. № 5. С. 121. [Lisitsyn, Yu.A., Kargin, Yu.M., and Busygina, N.V., Electrochemical radical cation amination of aromatic compounds, *Russ. Khim. Zhurn.* (in Russian), 2005, vol. 49, no. 5, p. 121.]
3. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Селективное аминирование анилинов, содержащих в четвертом положении орто-пара-ориентирующие заместители, до соответствующих 1,3-фенилендиаминов. *Журн. орган. химии*. 2015. Т. 51. С. 452. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., Selective Synthesis of Benzene-1,3-diamines by Amination of Anilines Containing ortho/para-Orienting Substituents in the para Position, *Russ. J. Organ. Chem.*, 2015, vol. 51, p. 439.]
4. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование. Синтез анилина в водно-ацетонитрильных растворах серной кислоты. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1229. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., Electrochemical Amination. Synthesis of Aniline in Aqueous-Acetonitrile Solutions of Sulfuric Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1092.]
5. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование. Селективное введение двух аминок групп в ароматическое кольцо. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. С. 20. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., Electrochemical Amination. Selective Introduction of Two Amino Groups into an Aromatic Ring, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, p. 16.]
6. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование бензола в водно-уксуснокислых растворах серной кислоты. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. С. 737. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., Electrochemical Amination of Benzene in Aqueous-Acetic Solutions of Sulfuric Acid, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, p. 929.]

7. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование хлорбензола в водно-органических растворах серной кислоты. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 10 Приложение. С. S62. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., Electrochemical Amination of Chlorobenzene in Aqueous-Organic Solutions of Sulfuric Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 886.]
8. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование. Селективная функционализация пара- и орто-анизидинов в водных растворах серной кислоты. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 1. С. 125. [Lisitsyn, Yu.A. and 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, p. 1294.]
9. Сайкс, П. *Механизмы реакций в органической химии*, М.: Химия, 1991. 448 с. [Sykes, P., *A Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry*, Longman Publishing Group, 1986. 416 p.]
10. Ингольд, К. *Теоретические основы органической химии*, М.: Мир, 1973. 1055 с. [Ingold, C.K., *Structure and mechanism in organic chemistry*, Ithaca and London: Cornell University press, 1969. 1266 p.]
11. Вулах, Е.Л., Черных, Т.Е., Чернобровкина, М.Н., Мельников, А.И., Боровлев, А.А., Никуленко, С.Н., Иванов, О.Н., Федотов, П.И., Меркин, А.А. Способ получения хлорзамещенных фенилендиаминов, *Пат.* 2547264 (Россия). 2015. [Vulakh, E.L., Chernykh, T.E., Chernobrovkina, M.N., Mel'nikov, A.I., Borovlev, A.A., Nikulenko, S.N., Ivanov, O.N., Fedotov, P.I., and Merkin, A.A., Method of producing chlorine-substituted phenylenediamines, *Patent* 2547264 (Russia), 2015.]
12. Коренман, И.М. *Экстракция в анализе органических веществ*, М.: Химия, 1977. 200 с. [Korenman, I.M., *Extraction in the analysis of organic compounds* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1977. 200 p.]
13. Коренман, И.М. *Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами*, Вып. 5. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1979. С. 29. [Korenman, I.M., *The distribution constants of organic compounds between two liquid phases* (in Russian), no. 5, Gor'ki: Gor'ki State Univ., 1979. p. 29.]
14. Лисицын, Ю.А., Макарова, О.Н., Каргин, Ю.М. Электрохимическое аминирование. VII. Введение аминогруппы в ароматическое кольцо. *Журн. общ. химии*. 1999. Т. 69. С. 286. [Lisitsyn, Yu.A., Makarova, O.N., and Kargin, Yu.M., Electrochemical amination: VII. Introduction of amino group into aromatic ring, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, p. 275.]
15. Дамаскин, Б.Б., Некрасов, Л.Н., Петрий, О.А., Подловченко, Б.И., Стенина, Е.В., Федорович, Н.В. *Электродные процессы в растворах органических соединений*, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. С. 258. [Damaskin, B.B., Nekrasov, L.N., Petriy, O.A., Podlovchenko, B.I., Stenina, E.V., and Fedorovich, N.V., *Electrode processes in solutions of organic compounds* (in Russian), Moscow: Publ. house Moscow univ., 1985. p. 258.]
16. Fatouros, N., Krulic, D., and Larabi, N., Electrochemical kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) couple in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 568, p. 55.
17. 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. С. 544. [Lisitsyn, Yu.A., Busygina, N.V., Zyavkina, Yu.I., and Shtyrlin, V.G., Electrochemical amination. Ti(IV)/Ti(III) mediator system in aqueous solutions of sulfuric acid, *Russ. J. Electrochem*, 2010, vol. 46, p. 512.]
18. Реми, Г. *Курс неорганической химии*, Т. 2. М.: Мир, 1974. С. 69. [Remy, H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band II, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961. 1023 p.]