

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА 2,5-ДИМЕТИЛФУРАНА С *N*-ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОМ: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ¹

© 2023 г. Д. А. Корнилов^{a, b, *}

^a ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», химический факультет,
Россия, 450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^b ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Россия, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

*e-mail: Dima_himik2@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Определены константы скорости реакции Дильса–Альдера 2,5-диметилфурана (**1**) с *N*-фенилмалеинимидом (**2**) в 5 растворителях в интервале температур 25–45°C и давлений 1–1000 бар. Рассчитаны значения энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса активации и объемных параметров. Определены константы равновесия реакции **1**+**2** в бензоле в интервале температур 25–55°C, рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции.

Ключевые слова: объем активации, объем реакции, высокое гидростатическое давление, 2,5-диметилфуран, *N*-фенилмалеинимид, реакция Дильса–Альдера

DOI: 10.31857/S0514749223090112, EDN: ХТРХАА

ВВЕДЕНИЕ

Фуран играет важную роль в современной синтетической органической химии. Фуран и его производные используются для получения полимеров [1, 2], композиционных [3, 4] и самовосстанавливающихся [5] материалов, пестицидов [6]. Производные фурана занимают важное место в медицинской химии. Эти соединения широко используются в качестве антибактериальных, противовирусных, противовоспалительных, противогрибковых, противоопухолевых, антигипергликемических, обезболивающих, противосудорожных препаратов [7–12]. 2,5-Диметилфуран используется в качестве дезактиватора синглетного кислорода [13] и является перспективным биотопливом

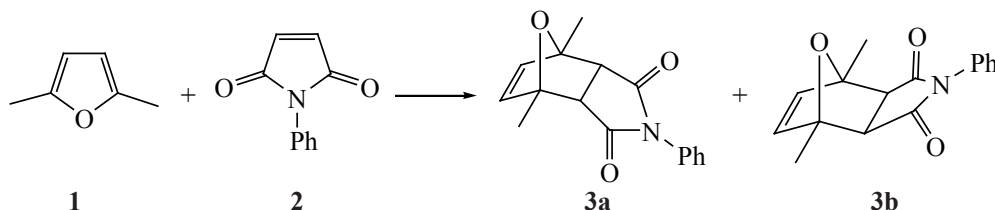
[14]. Производные фурана активно используются в качестве диенов в реакциях Дильса–Альдера [15–19].

Ранее было установлено, что реакция Дильса–Альдера 2,5-диметилфурана **1** с *N*-фенилмалеинимидом **2** протекает с образованием *эндо*- **3a** и *экзо*-аддукта **3b** в соотношении 1.3:1 соответственно (схема 1) [20]. Однако отсутствовали данные по кинетике и объемным параметрам данной реакции.

В данной работе определены константы скорости реакции **1** + **2** → **3a**, **b** в 5 растворителях при 25, 35 и 45°C, константы равновесия в бензоле в интервале температур 25–55°C, изучено влияние давления на скорость данной реакции, вычислены значения объема активации, объема реакции, энтальпии и энтропии реакции.

¹ Посвящается памяти профессора В.Д. Киселева.

Схема 1



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кинетические данные и параметры активации реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ в 5 растворителях собраны в табл. 1.

Следует отметить, что скорость реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ в полярном ацетонитриле ниже, чем в менее полярных 1,2-дихлорэтаноле и трихлорметане (табл. 1). Как правило, скорость реакций циклоприсоединения и енового синтеза в протонодонорных растворителях на 1–2 порядка выше, чем в апротонных [21–25]. Такое ускорение происходит вследствие активации диенофилов за счет образования водородной связи с протонодонорными растворителями [26]. Однако в реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ наблюдается значительно меньший эффект ускорения в протонодонорных средах (табл. 1). Это можно объяснить тем, что в реакции между 2,5-диметилфураном и *N*-фенилмалеинимидом образование водородных связей происходит с обоими реагентами. Это ведет к активации диенофила и дезактивации диена, что компенсирует эффект ускорения. Подобные скромные эффекты ускорения наблюдались и в других реакциях с участием диенов, способных к образованию водородных связей [27, 28].

В реакции с *N*-фенилмалеинимидом 2,5-диметилфуран как более сильный π -донорный диен

(потенциал ионизации 1 $PI_1 = 8.03$ эВ [29], потенциал ионизации фурана $PI = 8.88$ эВ [30]) на порядок активнее фурана. Значения констант скорости фурана с *N*-фенилмалеинимидом представлены в работе [31].

В табл. 2 представлены значения констант равновесия реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ в бензоле при 25, 45 и 55°C. Следует отметить, что константы равновесия реакций $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ и фурана с *N*-фенилмалеинимидом ($K = 40$ л·моль⁻¹ в дейтерохлороформе при 25°C [31, 32]), а также энтальпии данных реакций довольно близки ($\Delta H_{r-n} = -50$ кДж·моль⁻¹ [31, 32]).

Значения объема активации для реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ определены при 25°C в толуоле по данным о скорости при атмосферном давлении (1 бар) и при 1000 бар [уравнения (1) и (2)]. Для реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ в толуоле из полученного отношения $k_{P=1000}/k_{P=1}$, равного 2.91, рассчитано наблюдаемое значение объема активации $\Delta V_{exp}^\ddagger = -30.4 \pm 0.8$ см³·моль⁻¹. С учетом изменения концентрации реагентов из-за сжимаемости растворителя исправленное значение объема активации ($\Delta V_{corr}^\ddagger$) равно -28.1 ± 0.8 см³·моль⁻¹.

Для определения объема реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ были проведены два цикла измерений по установлению зависимости [уравнения (1) и (2)] плотно-

Таблица 1. Константы скорости (k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹), энтальпии ($\Delta H^\ddagger$, кДж·моль⁻¹), энтропии ($\Delta S^\ddagger$, Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и свободные энергии Гиббса активации ($\Delta G^\ddagger$, кДж·моль⁻¹) реакции $1 + 2 \rightarrow 3a, b$ в ряду растворителей

Растворитель	k_2 (25°C)	k_2 (35°C)	k_2 (45°C)	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$ (25°C)
Ацетонитрил	2.55×10^{-4}	5.04×10^{-4}	9.52×10^{-4}	50	148	94
Толуол	1.78×10^{-4}	3.84×10^{-4}	7.72×10^{-4}	55	131	94
Бензол	1.82×10^{-4}	3.74×10^{-4}	7.50×10^{-4}	53	138	94
1,2-Дихлорэтан	3.03×10^{-4}	6.49×10^{-4}	1.33×10^{-3}	56	125	93
Трихлорметан	3.68×10^{-4}	7.60×10^{-4}	1.35×10^{-3}	49	147	93

Таблица 2. Константы равновесия (K , л·моль⁻¹) в интервале температур (T , °C), энтальпия (ΔH_{r-n} , кДж·моль⁻¹) и энтропия ($\Delta S^\ddagger$, Дж·моль⁻¹·К⁻¹) реакции **1** + **2** → **3a, b** в бензоле

T	K	$-\Delta H_{r-n}$	$-\Delta S_{r-n}$
25	32	50	140
45	9		
55	5		

сти раствора реакционной смеси от концентрации аддукта **3a, b** в ходе реакции:

$$d^{-1} = -(0.0264148 \pm 0.0001552) c_{3a,b} + (1.1521082 \pm 0.0000009) \quad (1)$$

$$R^2 = 0.9992; \Delta V_{r-n} = -22.9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$d^{-1} = -(0.0247135 \pm 0.0001487) c_{3a,b} + (1.1521037 \pm 0.0000008) \quad (2),$$

$$R^2 = 0.9992; \Delta V_{r-n} = -21.5 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta V_{r-n}(\text{av}) = -22.2 \pm 0.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для реакции **1** + **2** → **3a, b** получено отношение объема активации к объему реакции

$$\frac{\Delta V^\ddagger}{\Delta V_{r-n}} = \frac{-28.1}{-22.2} = 1.27$$

, что можно объяснить большей доступностью молекул переходного состояния по сравнению с молекулами аддукта для подхода молекул растворителя. Для реакции фурана с *N*-фенилмалеинимидом ранее было получено

$$\frac{\Delta V^\ddagger}{\Delta V_{r-n}} = \frac{-33.5}{-32.8} = 1.02$$

но [31]. Из сопоставления объемных параметров видно, что введение двух метильных групп делает молекулы переходного состояния менее доступными для подхода молекул растворителя. В молекуле аддукта метильные группы создают еще более сильный барьер для подхода молекул растворителя. Можно предположить, что это связано с более уплощенной по сравнению с аддуктом структурой переходного состояния. Из сопоставления объемных и энтропийных параметров реакций *N*-фенилмалеинимида с фураном и 2,5-диметилфураном можно увидеть, что меньшему по модулю значению объема активации соответствует меньшее по модулю значение энтропии активации. Полученные результаты согласуются с обнаруженными ранее корреляциями между объемными и энтропийными изменениями [33, 34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,5-Диметилфуран, **1**, (Sigma-Aldrich, > 99%) и *N*-фенилмалеинимид, **2**, (Sigma-Aldrich, 97%) использовали без дополнительной очистки. Все растворители очищали известными приемами [35]. Синтез аддуктов **3a** и **b**. 64.2 мг (0.371 ммоль) *N*-фенилмалеинимида растворили в 5 мл (46.4 ммоль) 2,5-диметилфурана. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем выпаривали избыток 2,5-диметилфурана. Смесь аддуктов **3a, b** была получена с количественным выходом. Спектр ЯМР ¹H полученной смеси аддуктов **3a, b** согласуется с данными, полученными ранее [20].

Кинетические измерения при атмосферном давлении. Кинетику реакции **1** + **2** → **3a, b** во всех растворителях изучали в условиях псевдопервого порядка ($c_{01}/c_{02} = 120$). За скоростью реакции следили по изменению поглощения **2** (375–390 нм) на спектрофотометре Hitachi U-2900 (Япония). Температуру рабочего раствора в кварцевой кювете с притертой пробкой поддерживали с погрешностью ±0.1°C. Оптическая плотность реагента **2** во всех изученных растворителях сохраняла постоянное значение в течение 8 часов в интервале температур 25–45°C. Стандартные ошибки для констант скорости составляли ±3%, энтальпии активации ±2 кДж·моль⁻¹, энтропии активации ±6 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, энергии Гиббса активации ±1 кДж·моль⁻¹.

Кинетические измерения при повышенном давлении. Влияние давления на скорость реакции **1** + **2** → **3a, b** при повышенном давлении изучали при 25°C в толуоле, используя генератор высокого давления (HP-500, Япония), кварцевую кювету переменного объема (PCI-500, Япония) и спектрофотометр (SCINCO S-3100, Корея). Наблюдаемый объем активации ($\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$) определяли по уравнению (3). Производную $(\partial \ln k / \partial P)_{T,P=1}$ рассчи-

тывали по значениям констант скорости при 1 и 1000 бар, применяя предложенное ранее [36] соотношение (4).

$$\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger} = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_{T, P=1} = (1.15 \pm 0.03) \times 10^{-3} \cdot \ln \left(\frac{k_{P=1000}}{k_{P=1}} \right) \quad (4)$$

Исправленное значение объема активации ($\Delta V_{\text{corr}}^{\ddagger}$) определяли с учетом сжимаемости толуола (уравнение 5):

$$\Delta V_{\text{corr}}^{\ddagger} = \Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger} + \beta_T RT \quad (5)$$

где β_T – изотермический коэффициент сжимаемости $\{\beta_T(\text{толуол}) = 92 \times 10^{-6} \text{ бар}^{-1} [37]\}$.

Объем реакции. Значение объема реакции ($\Delta V_{\text{r-n}}$) было определено кинетическим методом из зависимости удельного объема реакционной смеси от концентрации образующегося аддукта **3** (уравнение 6):

$$\frac{1}{d_{(t)}} = \frac{1}{d_{(t=0)}} + \frac{C_{t,3a,b} \cdot \Delta V_{\text{r-n}}}{1000 \cdot d_{(t=0)}} \quad (6)$$

где $d_{(t=0)}$ и $d_{(t)}$ – плотности раствора в начале и в ходе реакции; $C_{t,3a,b}$ – текущая концентрация аддукта **3a, b**. Текущую концентрацию аддукта **3a, b** рассчитывали по кинетическим данным. Значения плотности реакционной смеси определяли с помощью прецизионного ($\pm 2 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) плотномера (Anton Paar DSA 5000M, Австрия) в толуоле при $25 \pm 0.002^\circ\text{C}$. Концентрация **1** составляла $C_{01} = 1.43 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрация **2** составляла $C_{02} = 1.13 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Линейные зависимости $1/d_{(t)} = f(C_{t,3a,b})$ наблюдались до конверсии 90%.

Константы равновесия. Константы равновесия реакции **1 + 2** $\rightarrow$ **3a, b** определяли в бензоле при 25, 45 и 55°C . Концентрация **1** составляла $C_{01} = 1.25 \times 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрация **2** составляла $C_{02} = 1.20 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Наступление равновесия реакции **1 + 2** $\rightarrow$ **3a, b** фиксировали по постоянству во времени значения оптической плотности **2** ($\lambda = 390 \text{ нм}$, спектрофотометр Hitachi U-2900). Температуру рабочего раствора в кварцевой кювете с притертой пробкой поддерживали с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Стандартные ошибки для

констант равновесия составляли $\pm 5\%$, энтальпии реакции $\pm 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и энтропии реакции $\pm 8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что скорость реакции **1 + 2** $\rightarrow$ **3a, b** не чувствительна к полярности растворителя. Это позволяет исключить разделение зарядов в переходном состоянии и электростриксию растворителя в сольватной оболочке активированного комплекса. В реакции **1 + 2** $\rightarrow$ **3a, b** наблюдается скромный эффект ускорения в протонодонорных средах, поскольку образование водородных связей происходит и с диеном, и с диенофилом, что ведет к активации диенофила и дезактивации диена и компенсации эффекта ускорения. Полученные объемные параметры свидетельствуют о циклической структуре переходного состояния и согласованном механизме реакции. Определены константы равновесия реакции **1 + 2** $\rightarrow$ **3a, b** в бензоле в интервале температур $25\text{--}55^\circ\text{C}$, рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции. Полученные данные могут быть полезны для оптимизации процессов получения самовосстанавливающихся материалов, основанных на включении в структуру полимерных цепей производных фурана и *N*-фенилмалеинимида.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Корнилов Дмитрий Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6696-5820>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brydson J.A. *Plastics Materials*. London: Elsevier, 1999, 7th Edn.
2. Kainulainen T.P., Erkkilä P., Hukka T.I., Sirviö J.A., Heiskanen J.P. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 3215–3225. doi 10.1021/acsapm.0c00367

3. Ma Y., Du Y., Zhao J., Yuan X., Hou X. *Polymers*. **2020**, *12*, 1480. doi 10.3390/polym12071480
4. Wang Z., Cao N., He J., Du R., Liu Y., Zhao G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44799. doi 10.1002/app.44799
5. Briou B., Ameduri B., Boutevin B. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11055–11097. doi 10.1039/D0CS01382J
6. Dong Q.-M., Dong S., Shen C., Cao Q.-H., Song M.-Y., He Q.-R., Wang X.-L., Yang X.-J., Tang J.-J., Gao J.-M. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8372. doi 10.1038/s41598-018-26747-0
7. Alizadeh M., Jalal M., Hamed K., Saber A., Kheirouri S., Tabrizi F.P.F., Kamari N. *J. Inflamm. Res.* **2020**, *2020*, 451–463. doi 10.2147/JIR.S262132
8. Cui Z., Li Y., Ling Y., Huang J., Cui J., Wang R., Yang X. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5576–5584. doi 10.1016/j.ejmech.2010.09.007
9. Koca M., Servi S., Kirilmis C., Ahmedzade M., Kazaz C., Özbek B., Ötük G. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 1351–1358. doi 10.1016/j.ejmech.2005.07.004
10. Kirilmis C., Ahmedzade M., Servi S., Koca M., Kizirgil A., Kazaz C. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 300–308. doi 10.1016/j.ejmech.2007.03.023
11. Kirsch G., Abdelwahab A.B., Chaimbault P. *Molecules*. **2016**, *21*, 1322. doi 10.3390/molecules21101322
12. Chand K., Rajeshwari, Hiremathad A., Singh M., Santos M.A., Keri R.S. *Pharmacol. Rep.* **2017**, *69*, 281–295. doi 10.1016/j.pharep.2016.11.007
13. Li B., Ahmed F., Bernstein P.S. *Arch. Biochem. Biophys.* **2010**, *504*, 56–60. doi 10.1016/j.abb.2010.07.024
14. Hoang A.T., Nižetić S., Ölçer A.I. *Fuel*. **2021**, *285*, 119140. doi 10.1016/j.fuel.2020.119140
15. Fringuelli F., Taticchi A. *Dienes in the Diels-Alder Reaction*. New York: Wiley, 1990.
16. Li Z., Jiang Y., Li Y., Zhang H., Li H., Yang S. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1902–1921. doi 10.1039/D1CY02122B
17. Peheré A.D., Xu S., Thompson S.K., Hillmyer M.A., Hoyer T.R. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2584–2587. doi 10.1021/acs.orglett.6b00929
18. Salavati-fard T., Caratzoulas S., Lobo R.F., Doren D.J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2240–2246. doi 10.1021/acscatal.6b02682
19. Galkin K.I., Sandulenko I.V., Polezhaev A.V. *Processes*. **2022**, *10*, 30. doi 10.3390/pr10010030
20. Gil M.V., Luque-Agudo V., Roman E., Serrano J.A. *Synlett*. **2014**, *25*, 2179–2183. doi 10.1055/s-0034-1378560
21. Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Пlemenkov В.В., Коновалов А.И. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1073–1077. [Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Plemenkov V.V., Kononov A.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1080–1084.] doi 10.1134/S1070428018070187
22. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Shulyatiev A.A., Kolesnikova A.O., Kononov A.I. *Int. J. Chem. Kinet.* **2018**, *50*, 651–658. doi 10.1002/kin.21189
23. Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Се-дов И.А., Коновалов А.И. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1828–1833. [Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Sedov I.A., Kononov A.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1864–1869.] doi 10.1134/S1070428017120144
24. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Kononov A.I. *Int. J. Chem. Kinet.* **2017**, *49*, 562–575. doi 10.1002/kin.21094
25. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Lekomtseva I.I., Kononov A.I. *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47*, 289–301. doi 10.1002/kin.20908
26. Kiselev V.D., Kononov A.I. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 466–483. doi 10.1002/poc.1503
27. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Sedov I.A., Kononov A.I. *Int. J. Chem. Kinet.* **2017**, *49*, 61–68. doi 10.1002/kin.21057
28. Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Латыпова Л.И., Коновалов А.И. *ЖФХ*. **2017**, *91*, 446–449. [Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Latypova L.I., Kononov A.I. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2017**, *91*, 464–467.] doi 10.1134/S0036024417030128
29. Veszpremi T., Nyulaszi L., Nagy J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 175–180. doi 10.1016/0022-328X(87)80019-0
30. Derrick P.J., Åsbrink L., Edqvist O., Jonsson B.-Ö., Lindholm E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1971**, *6*, 161–175. doi 10.1016/0020-7381(71)80001-3
31. Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Аникин О.В., Колесникова А.О., Шулятьев А.А. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 17–21. [Kornilov D.A., Kiselev V.D., Anikin O.V., Kolesnikova A.O., Shulyatiev A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 7–10.] doi 10.1134/S1070428019010020
32. Cooley J.H., Williams R.V. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 582–585. doi 10.1021/ed074p582
33. Hepler L.G. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 965–967. doi 10.1021/j100887a046
34. Kornilov D.A., Kiselev V.D. *J. Chem. Eng. Data*. **2015**, *60*, 3571–3580. doi 10.1021/acs.jced.5b00514
35. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods*

- of *Purification*. New York: Wiley, **1986**, 4th Edn.
36. Kornilov D.A., Kiselev V.D. *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47*, 389–394. doi 10.1002/kin.20916
37. Kiselev V.D., Bolotov A.V., Satonin A.P., Shakirova I.I., Kashaeva H.A., Kononov A.I. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 6674–6682. doi 10.1021/jp800513d

Kinetics of the Diels–Alder Reaction of 2,5-Dimethylfuran with *N*-Phenylmaleimide: High Hydrostatic Pressure, Temperature, and Solvent Effects

D. A. Kornilov^{a, b, *}

^a Department of Chemistry, Ufa University of Science and Technology, ul. Z. Validy, 32, Ufa, 450076 Russia
^b Kazan Federal University, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 Russia
*e-mail: Dima_himik2@mail.ru

Received December 21, 2022; revised December 26, 2022; accepted December 27, 2022

The rate constants of the Diels–Alder reaction of 2,5-dimethylfuran (**1**) with *N*-phenylmaleimide (**2**) in 5 solvents in the range of temperature 25–45°C and pressure 1–1000 bar have been determined. Activation enthalpy, entropy, Gibbs free energy and volume parameters have been calculated. The equilibrium constants of the **1** + **2** reaction in benzene in the temperature range 25–55°C have been determined, and the reaction enthalpy and entropy have been calculated.

Keywords: activation volume, reaction volume, high hydrostatic pressure, 2,5-dimethylfuran, *N*-phenylmaleimide, Diels–Alder reaction