

УДК 541.64.547.567

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СООЛИГОМЕРОВ БЕНЗОХИНОНА И ВИНИЛПИРИДИНА

© 1995 г. А. Ю. Нагиев*, М. К. Мирмехтиева*, Б. А. Мамедов*, А. И. Кузав**

*Институт полимерных материалов академии наук Азербайджана

373204 Сумгайит, ул. С. Вургана, 124

**Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 06.05.94 г.

Исследована термическая и катализическая сополимеризация *n*-бензохинона с винилпиридином в масце и растворе. Показано, что сополимеризация сопровождается образованием гидрохинона и гомополимера хинона, содержание которых зависит от условий реакции. Образующиеся сополимеры имеют $M_w = 610 - 1800$ и $M_n = 330 - 1400$ и независимо от способа инициирования содержат гидрохиноновые и винилпиридиновые звенья. Изучены основные свойства сополимеров и кинетические закономерности их окисления кислородом в щелочной среде. Установлено, что окислению подвергаются анионы гидрохиноновых звеньев сополимера, и при постоянном давлении кислорода процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка ($k = 1.3 \times 10^{-3} - 2.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $E = 21.0 \text{ кДж/моль}$ при $298 - 313 \text{ К}$).

Способность *n*-бензохинона к полимеризации в присутствии инициаторов различного типа [1 - 3], а также при нагревании в масце и в растворе [4] открывает возможность синтеза олигогидрохинона [1 - 4] и сополимеров хинона со стиролом и винилацетиленом [5, 6]. Также представляет интерес получение и изучение свойств сополимеров, включающих одновременно гидрохиноновые и винилпиридиновые структурные фрагменты. Такие высокомолекулярные соединения проявляют активность к электронному и катионному обмену, комплексообразованию и окислению в щелочной среде с образованием стабильных макроароксильных радикалов [7, 8], в результате чего они обладают антиоксидантными и антигипоксантными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых особенностей сополимеризации *n*-бензохинона (БХ) с винилпиридином (ВП), а также исследованию состава, структуры и свойств образующихся продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смешение реагентов и сополимеризацию БХ с ВП проводили в атмосфере аргона в запаянных двухколленных ампулах. Реакцию осуществляли в масце и в растворе термически и в присутствии инициаторов различной природы. В качестве инициаторов использовали перекись бензоила, эфират трехфтористого бора (ЭТБ), едкое кали, этилат натрия, бутилат натрия и триэтиламин (ТЭА), которые вводили в реакционную среду в растворенном виде. В качестве растворителя при-

меняли бензол, диоксан, ДМФА, ацетонитрил, нитрометан, этанол. После выдержки в ультратермостате ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) при заданной температуре в течение необходимого времени вскрывали ампулы и из реакционной смеси удаляли растворитель и непрореагировавшие компоненты сначала при 313 К, а затем в течение 2 ч при 333 К. Полученную массу трехкратно промывали смесью эфир : гексан = 2 : 1, затем горячей водой для полного удаления гидрохинона (ГХ). С целью очистки от гомополимера (олигогидрохинон – ОГХ) полимерные продукты реакции обрабатывали 5%-ным водным раствором KOH с последующей нейтрализацией соляной кислотой. После фильтрации полученный продукт сушили в вакууме при 333 К до постоянной массы и затем дважды пересаждали гептаном из раствора в ацетоне. Выход продуктов определяли гравиметрически.

n-Бензохинон (х. ч.) перед использованием дважды сублимировали ($T_{\text{пл}} = 388.7 \text{ К}$). Винилпиридин фирмы "Merck" перегоняли в вакууме на лабораторной колонке при остаточном давлении 2 кПа. Степень чистоты мономеров по ГЖХ составляла 99.9%. Инициаторы и растворители очищали по общезвестным методикам.

ММР сополимеров исследовали на гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы "Waters" по методике [9]. ИК-спектры соолигомеров в виде пленок записывали на спектрофотометре "Specord M-80" в области 400 - 670 cm^{-1} . УФ-спектры смеси мономеров снимали в растворе гексана на приборе "Specord M-40". Контроль за чистотой полученных соединений проводили с помощью ТСХ на пластинках "Silufol UV-254". Содержание гидроксильных

групп определяли по методу Верлея [10], электробменную емкость – по методике [11].

Кинетику окисления соолигомеров молекулярным кислородом в спиртово-щелочной среде изучали путем измерения объема поглощаемого кислорода реакционной смесью с помощью автоматически дифференцирующего волюметра ДАГВ-70 2М по методике [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами ТСХ и ГПХ анализов выявлено, что при нагревании БХ и ВП в массе при 393 К в течение 8 ч образуются сополимер (~25%), гидрохинон (~10%) и хингидрон (~5%) (табл. 1). С повышением температуры реакции увеличиваются выходы как сополимера, так и побочных низкомолекулярных продуктов. С целью предотвращения образования гомополимера хинона (термическая полимеризация БХ интенсивно протекает выше 453 К) и побочных продуктов, реакцию термической сополимеризации ВП и БХ проводили в различных растворителях (бензол, диоксан, ДМФА, ацетонитрил, нитрометан). Обнаружено, что сополимеризация ВП и БХ в бензole протекает при 348 К с образованием за 8 ч сополимера в количестве 40.3%. Сополимеризация этих мономеров в этаноле и ДМФА начинает интенсивно протекать выше 323 К, хотя следы реакционных продуктов обнаруживаются даже при комнатной

температуре через 24 ч. Видно, что при переходе от этанола к ДМФА и пиридину выход олигомера понижается. При этом сополимер, полученный в среде пиридина, обогащен винилпиридиновыми звеньями.

Следует подчеркнуть, что при комнатной температуре сополимеризация ВП и БХ не протекает в ацетонитриле и диоксане. Однако при добавлении нитрометана в каталитических количествах (~2%) к ацетонитрильным и диоксановым растворам сомономеров образуются полимерные продукты в количестве 25 и 30% соответственно. При использовании нитрометана в качестве растворителя БХ и ВП вступают в сополимеризацию даже при 273 К и полученные продукты по свойствам (растворимость, температура размягчения, ММ) отличаются от продуктов, полученных в других растворителях.

Влияние природы растворителя на скорость термической полимеризации, а также индифферентность использованных растворителей к БХ и ВП дает основание предполагать, что сополимеризация протекает с участием межмолекулярного донорно-акцепторного комплекса между БХ и ВП. Образование таких слабых комплексов было обнаружено между БХ и стиролом [13]. Видимо, растворители различной природы и полярности по-разному влияют на константу комплексообразования в системе ВП и БХ, а также на активность этого комплекса при формировании макро-

Таблица 1. Условия сополимеризации *n*-бензохинона и винилпиридина и свойства сополимеров (время реакции 8 ч; опыт 7 проведен в присутствии 2% ЭТБ, опыты 8 - 16 – 1% ТЭА и опыты 1 - 6 – без инициаторов)

Опыт, №	БХ : ВП, мол. %	Растворитель	T, K	Выход, %		Молекулярная масса		[ОН], вес. %	Электроемкость, мгэкв/г	Состав сополимера, мол. %*	
				сополимер	ОГХ	\bar{M}_w	\bar{M}_n			ГХ	ВП
1	50 : 50	–	393	25.0	15.1	–	–	13.8	8.0	47.92	52.08
2	50 : 50	Бензол	348	40.3	10.3	1140	960	14.0	8.1	45.64	54.36
3	50 : 50	Этанол	348	48.2	20.6	1800	1400	10.5	6.0	40.45	59.55
4	50 : 50	ДМФА	348	36.5	13.4	860	540	10.1	5.8	39.70	60.30
5	50 : 50	Пиридин	348	24.1	7.1	720	430	9.6	5.5	38.43	61.57
6	50 : 50	Нитрометан	303	42.7	12.0	610	380	17.6	10.2	58.59	41.41
7	50 : 50	Бензол	303	30.7	9.8	800	540	14.5	8.5	50.48	49.52
8	10 : 90	Этанол	303	25.0	3.0	1700	650	11.1	6.5	40.06	59.94
9	20 : 80	»	303	42.1	3.3	1380	620	12.9	7.5	43.46	56.54
10	30 : 70	»	303	50.7	5.1	1175	570	13.4	7.8	46.81	53.19
11	40 : 60	»	303	58.5	7.0	1080	580	14.3	8.2	49.41	50.59
12	50 : 50	»	303	65.1	8.3	980	500	14.8	9.8	51.28	48.72
13	60 : 40	»	303	53.8	9.0	890	470	15.6	9.0	53.20	46.80
14	70 : 30	»	303	47.3	13.2	760	420	16.2	9.3	53.94	46.06
15	80 : 20	»	303	23.5	21.3	550	330	18.5	10.8	59.54	40.06

* По элементному анализу.

молекул. Действительно, в УФ-спектрах эквимолярной смеси БХ и ВП в этаноле и гексане появляется новый максимум при 290 нм, вызванный донорно-акцепторным взаимодействием БХ и ВП. При условии $[ВП]_0 \gg [БХ]_0$ происходит батохромный сдвиг этой полосы и интенсивность максимума увеличивается с повышением концентрации донора – ВП. Исследование УФ-спектров серий изомолярных концентраций ВП и БХ указывает на эквимолярный состав комплекса. По известному уравнению Кетелеара [13] определена константа комплексообразования, которая составляет 0.015 л/моль. По этому значению комплекс БХ и ВП относится к числу слабых, что согласуется с литературными данными для аналогичных систем [13].

Установлено, что радикальные инициаторы в неполярных растворителях существенно не увеличивают выход сополимера, хотя в литературе имеется сведение о радикальной сополимеризации замещенных хинонов [14, 15]. Использование катионных инициаторов, например ЭТБ, в бензole способствует образованию сополимеров с выходом 35% при 303 К в течение 8 ч и при этом с повышением содержания инициатора до 2.0 мас. % количество образующегося гидрохинона достигает 20%. Применение в качестве инициаторов сополимеризации БХ и ВП едкого калия, бутилата натрия, этилата натрия приводит к образованию ОГХ и ГХ, причем содержание ГХ в присутствии 1% KOH в этаноле достигает 40%. Относительно высокую эффективность среди инициаторов анионного типа при сополимеризации ВП и БХ проявляет ТЭА в этаноле: выход сополимера составляет 50 - 65% при 303 К за 5 ч. Причем максимальный выход сополимера достигается при эквимолярном соотношении сомономеров. Следует отметить, что и в присутствии ТЭА при сополимеризации БХ и ВП наблюдается образование ОГХ в количестве 3 - 21%. Содержание последнего в составе реакционных продуктов возрастает с увеличением содержания БХ в системе.

Результаты ГПХ-анализа продуктов сополимеризации БХ и ВП после очистки от ГХ и ОГХ показывают, что они являются олигомерами с $\bar{M}_w = 610 - 1800$ и $\bar{M}_n = 330 - 1400$. Однако в зависимости от условий сополимеризации сильно меняется общий вид гель-хроматограмм (рис. 1). Тем не менее, независимо от условий реакции, кривые ММР сохраняют бимодальный характер и в составе соолигомеров имеются низкомолекулярные фракции. Это еще раз указывает на сложный механизм сополимеризации.

Результаты турбидиметрического титрования свидетельствуют об образовании соолигомеров, что подтверждается данными по изучению состава различных фракций соолигомера. Выделенные колоночной хроматографией на силика-

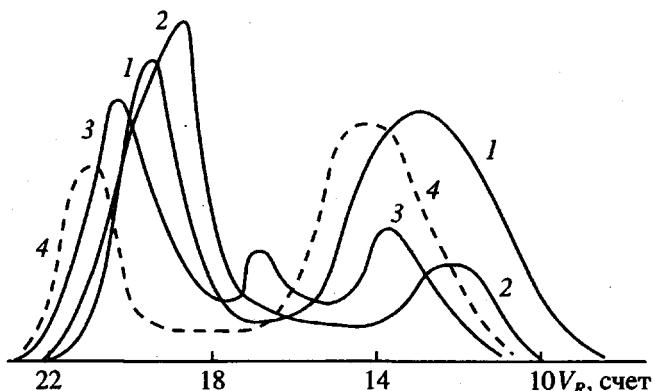


Рис. 1. Гель-хроматограммы сополимеров БХ и ВП, полученных в этаноле (1), нитрометане (2), ДМФА (3) и в бензole (4).

геле и дробным осаждением, фракции содержат в составе азот и гидроксильные группы. Результаты элементного анализа и определения гидроксильных групп указывают на то, что составы различных фракций соолигомера близки к общему только при сополимеризации в бензole и этаноле, а соолигомеры, полученные в иных условиях, неоднородны по составу по мере изменения длины цепей. В соолигомерах, полученных при взаимодействии БХ и ВП в ДМФА и нитрометане, увеличивается доля низкомолекулярных фракций. Отсюда вытекает, что нитрометан способствует диссоциации комплекса ВП и БХ, что тем самым ведет к уменьшению молекулярных масс соолигомеров.

Продукты взаимодействия ВП и БХ в присутствии ЭТБ в бензole имеют также сравнительно низкие значения молекулярных масс. Этот факт, видимо, связан с расходом инициатора и дезактивацией растущего активного центра путем передачи цепи на мономер с образованием межмолекулярного комплекса ЭТБ с ВП. Следует учесть, что акцепторная активность данного инициатора значительно выше, чем у БХ, что подтверждается появлением максимума в УФ-спектре эквимолярной смеси ВП и ЭТБ в гексане при 230 нм. В то же время сополимеры, полученные в бензole при 348 К без инициатора, обладают более высокими значениями ММ. Вероятно, в данных условиях вклад акта передачи цепи понижается.

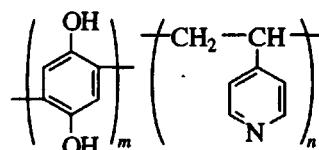
Значения молекулярных масс соолигомеров, полученных в этаноле в присутствии ТЭА, являются достаточно высокими ($\bar{M}_w = 1800$ и $\bar{M}_n = 1400$). При этом кривые ММР также имеют бимодальный характер. В таком случае с увеличением доли БХ в системе значения ММ уменьшаются и кривые ММР сужаются, что ранее было обнаружено и при сополимеризации БХ со стиролом [9, 16]. Это показывает, что при

сополимеризации БХ и ВП в присутствии ТЭА имеет место акт передачи цепи на БХ и, следовательно, с ростом содержания БХ в системе доля этого акта увеличивается.

В ИК-спектрах полученных соолигомеров проявляется широкая полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп в области 3350 - 3600 cm^{-1} с максимумом при 3400 cm^{-1} . Деформационные колебания этих групп обнаруживаются при 1130 - 1150 cm^{-1} . После ацилирования соолигомера в ИК-спектре понижается относительная интенсивность полосы поглощения групп OH и появляются полосы поглощения сложноэфирной группы. Наличие гидрохиноновых гидроксильных групп в составе соолигомеров подтверждается и определением электрообменной емкости. Полосы поглощения связи C=C и C=N в ароматических ядрах проявляются в области 1415, 1450, 1510 и 1610 cm^{-1} , а при 2937 - 2950 cm^{-1} обнаруживаются полосы поглощения связей C-H в алифатических группах CH₂ и CH. Полосы поглощения двух соседних групп CH в ароматическом ядре обнаруживаются при 705 и 710 cm^{-1} (для пиридинового кольца), 745 и

760 cm^{-1} (для бензольного ядра), а изолированных групп C-H при 870 cm^{-1} .

Таким образом, результаты элементного, химического и ИК-спектрального анализов показывают, что соолигомеры винилпиридина и *n*-бензохинона состоят из гидрохиноновых и винилпиридиновых звеньев



Наличие гидрохиноновых структурных фрагментов в составе соолигомеров ВП и БХ подтверждает, что независимо от типа инициирования при присоединении новой молекулы мономера хиноидная структура *n*-бензохинона переходит в энергетически более выгодную ароматическую гидрохинонную структуру путем внутримолекулярной миграции водородных атомов. Этот факт ранее был обнаружен при полимеризации [1 - 4] и сополимеризации БХ [5, 6].

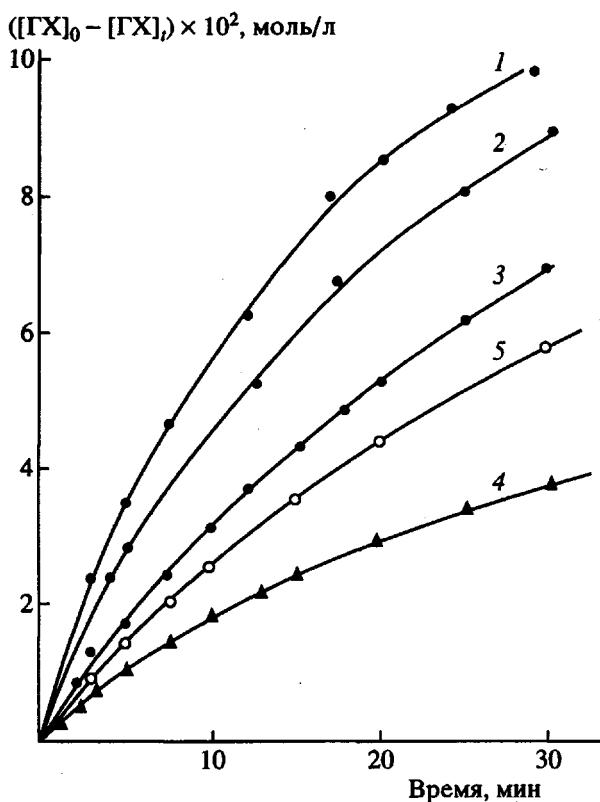


Рис. 2. Типичные кинетические кривые окисления СБВ кислородом в спиртово-щелочной среде. Концентрация звеньев ГХ 0.0777 (1 - 4) и 0.0288 моль/л (5); КОН - 0.179 (1, 2, 5), 0.0893 (3), и 0.0446 моль/л (4). Температура 313 (1) и 303 К (2 - 5).

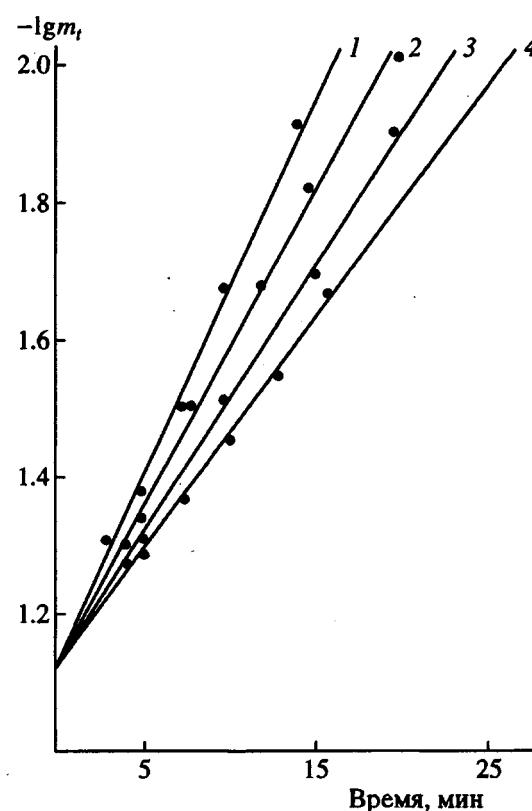


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых окисления СБВ кислородом в спиртово-щелочной среде. Концентрация звеньев ГХ 0.0777; КОН - 0.179 моль/л. Температура 313 (1), 308 (2), 303 (3) и 298 К (4).

Соолигомеры *n*-бензохинона и винилпиридина (СБВ) представляют собой аморфные порошкообразные продукты, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и проявляющие электрообменные и катионообменные свойства. Электронообменная емкость соолигомеров меняется в интервале 5.5 - 10.8 мг-экв/г в зависимости от состава. Кроме того, благодаря наличию винилпиридиновых структурных фрагментов они образуют комплексные соли с сильными неорганическими кислотами. Известно, что ГХ, а также полимеры и сополимеры, включающие гидрохиноновые звенья, легко вступают в реакцию окисления молекулярным кислородом в щелочных средах [12, 17]. Кроме того, антиоксидантные и антигипоксантные свойства таких систем связаны протеканием окисительно-восстановительных процессов с их участием. Поэтому для целенаправленного регулирования указанными свойствами было целесообразно рассмотреть кинетические закономерности окисления СБВ кислородом в щелочной среде.

Установлено, что щелочные растворы СБВ также интенсивно поглощают молекулярный кислород при 298 - 323 К. Типичные кинетические кривые этого процесса, полученные путем измерения объема поглощенного кислорода реакционной смесью при постоянном давлении кислорода, равном 98.066 кПа, приведены на рис. 2. Как видно, с ростом температуры и концентрации СБВ и щелочи увеличиваются значения начальной скорости реакции окисления СБВ. Процесс имеет первый порядок по концентрации гидрохиноновых звеньев и щелочи: зависимости начальной скорости от концентраций щелочи и гидрохиноновых звеньев - прямые линии, проходящие через начало координат, как это наблюдалось и при окислении ГХ [17] и олигомеров с гидрохиноновыми звеньями [12]. Кинетические кривые при постоянном давлении кислорода и избыточной постоянной концентрации щелочи удовлетворительно спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 3).

Найденные из этих аноморфоз значения констант скорости и энергии активации, а также значения аналогичных параметров окисления ГХ, олигогидрохинона, олигогидрохинонфенилацетиlena (СГФА) и олигогидрохинонстиrola (СГС), приведены в табл. 2. Видно, что процесс окисления СБВ характеризуется достаточно высокими значениями k (1.31×10^{-3} - 2.10×10^{-3} с⁻¹ при 298 - 313 К) и низкой величиной энергии активации (21.0 кДж/моль), что характерно для окисительно-восстановительных процессов при хино-гидрохинонном переходе. В то же время реакционная способность испытанных олигомеров увеличивается в ряду ОГХ < СГФА < СБВ ≈ СГС. Это, видимо, связано с уменьшением локальной концентрации гидрохиноновых звеньев и нарушением системы полисопряжения в СБВ и СГС.

Таблица 2. Кинетические параметры окисления олигомеров с гидрохиноновыми звеньями и гидрохинона молекулярным кислородом в присутствии щелочи в этаноле (концентрация KOH 0.174 моль/л)

Соединение	ГХ, моль/л	T, K	$w_0 \times 10^5$, моль/л с	$k \times 10^4$, моль/л	E, кДж/моль
СБВ	0.078	313	14.5	21.0	21.0
	0.078	308	12.2	17.6	
	0.078	303	10.5	14.6	
	0.078	298	9.0	13.1	
СГС	0.047	323	10.0	27.0	19.3
	0.047	313	8.7	22.0	
	0.047	308	7.6	18.0	
	0.047	303	6.8	16.0	
СГФА	0.045	323	8.3	21.0	19.3
	0.045	313	7.0	18.0	
	0.045	303	5.4	14.0	
ОГХ	0.093	325	17.0	19.2	19.2
	0.093	315	12.7	15.3	
	0.093	305	9.8	12.1	
ГХ*	0.030	323	17.0	56.0	19.3
	0.030	313	15.0	48.0	
	0.030	303	11.0	38.0	

* Окисление проведено при концентрации KOH 0.119 моль/л.

Последнее подтверждается уменьшением значений констант скорости окисления при переходе от ГХ к ОГХ. Эти результаты еще раз доказывают наличие гидрохиноновых структурных фрагментов в составе соолигомера БХ и ВП, т. е. осуществление перехода от хиноидного состояния к гидрохиноновой структуре при формировании макромолекул соолигомера. Кроме того, можно заключить, что как и другие олигомеры, включающие гидрохиноновые звенья, СБВ обладает антиоксидантными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рагимов А.В., Мамедов Б.А., Лиогонький Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2538.
- Берлин А.А., Рагимов А.В., Садых-заде С.И., Гаджиева Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 111.
- Мамедов Б.А., Рагимов А.В., Мирзалиева С.Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. Горький, 1989. С. 108.
- Рагимов А.В., Бекташи Ф.Т., Лиогонький Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2753.
- Ragimov A.V., Nagiev A.Yu., Liogonky B.I., Berlin A.A. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 4. P. 713.
- Нагиев А.Ю., Рагимов А.В., Петросян Д.Г., Кузакеев А.И., Меджидов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1944.

7. Рагимов А.В., Мамедов Б.А., Лиогонький Б.И. // Азерб. хим. журн. 1980. № 4. С. 63.
8. Видади Ю.А., Рагимов А.В., Мамедов Б.А., Мамедов Ф.Ш., Лиогонький Б.И. // Докл. АН ССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 135.
9. Nagiev A.Yu., Ragimov A.V., Kuzaev A.I., Liogonky B.I. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1388.
10. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
11. Садых-заде С.И., Рагимов А.В., Сулейманова С.С., Лиогонький Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1248.
12. Мамедов Б.А., Рагимов А.В., Гусейнов С.А., Лиогонький Б.И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 7.
13. Нагиев А.Ю., Рагимов А.В., Лиогонький Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1361.
14. Hauser C.F., Zutty N.Z. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 6. P. 1385.
15. Hauser C.F., Zutty N.Z. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 2. P. 319.
16. Рагимов А.В., Нагиев А.Ю., Курбанова Р.А., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 382.
17. Мамедов Б.А., Рагимов А.В., Лиогонький Б.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 316.

Synthesis and Properties of Cooligomers of Benzoquinone with Vinylpyridine

A. Yu. Nagiev*, M. K. Mirmekhtieva*, B. A. Mamedov*, and A. I. Kuzaev**

* Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan

** Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – Thermal and catalytic copolymerization of *p*-benzoquinone with vinylpyridine was studied in bulk and in solution. It was shown that copolymerization is accompanied by formation of hydroquinone and quinone homopolymer, the amount of which depends on the reaction conditions. The forming copolymers have $\bar{M}_w = 610 - 1800$ and $\bar{M}_n = 330 - 1400$ and contain hydroquinone and vinylpyridine units regardless of the mode of initiation. The major properties of copolymers and the kinetic regularities of their oxidation by oxygen in alkaline medium were studied. It was shown that the anions of hydroquinone units of the copolymer are oxidized and, at constant oxygen pressure, the process is described by a first-order kinetic equation ($k = 1.3 \times 10^{-3} - 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $E = 21.0 \text{ kJ/mol}$ at 298 - 313 K).