

УДК 541(64+14):535.3

## ФОТООПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДЕНДРИМЕРА ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Ю. Бобровский, А. А. Пахомов, Х.-М. Zhu, Н. И. Бойко, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 08.08.2000 г.  
Принята в печать 28.09.2000 г.

Синтезирован новый ЖК-дендример первой генерации с концевыми азобензольными группами, образующий в широком температурном интервале *SmA*-мезофазу. Проведен сравнительный анализ фотооптического поведения дендримера в разбавленном растворе и в пленке. Показано, что и в растворе, и в пленке под действием УФ-света происходит процесс *E*–*Z*-фотоизомеризации азобензольных групп. Этот процесс фотохимически и термически обратим: облучение видимым светом (~550 нм) и отжиг образцов приводят к обратной *Z*–*E*-изомеризации. Изучена кинетика обратного термического процесса и рассчитана его энергия активации.

### ВВЕДЕНИЕ

Последние годы отмечены растущим интересом к фоточувствительным материалам, легко реагирующими и изменяющими свои свойства под действием света. Этот интерес вызван открывающимися новыми возможностями использования таких систем для изготовления различных фотооптических устройств, получения материалов для записи и хранения информации. К настоящему моменту синтезировано большое число низкомолекулярных и полимерных соединений, способных претерпевать различные фотохимические превращения под действием света [1–3].

Совсем недавно появилось большое число публикаций, посвященных синтезу и изучению нового класса соединений – дендримерам [4]. Сверхразветвленное строение молекул дендримеров проявляется в комплексе уникальных свойств, в том числе в особенностях их фотохимического и фотофизического поведения [5–9]. Описаны дендримеры, содержащие фоточувствительные группы (как правило азобензольного типа), локализован-

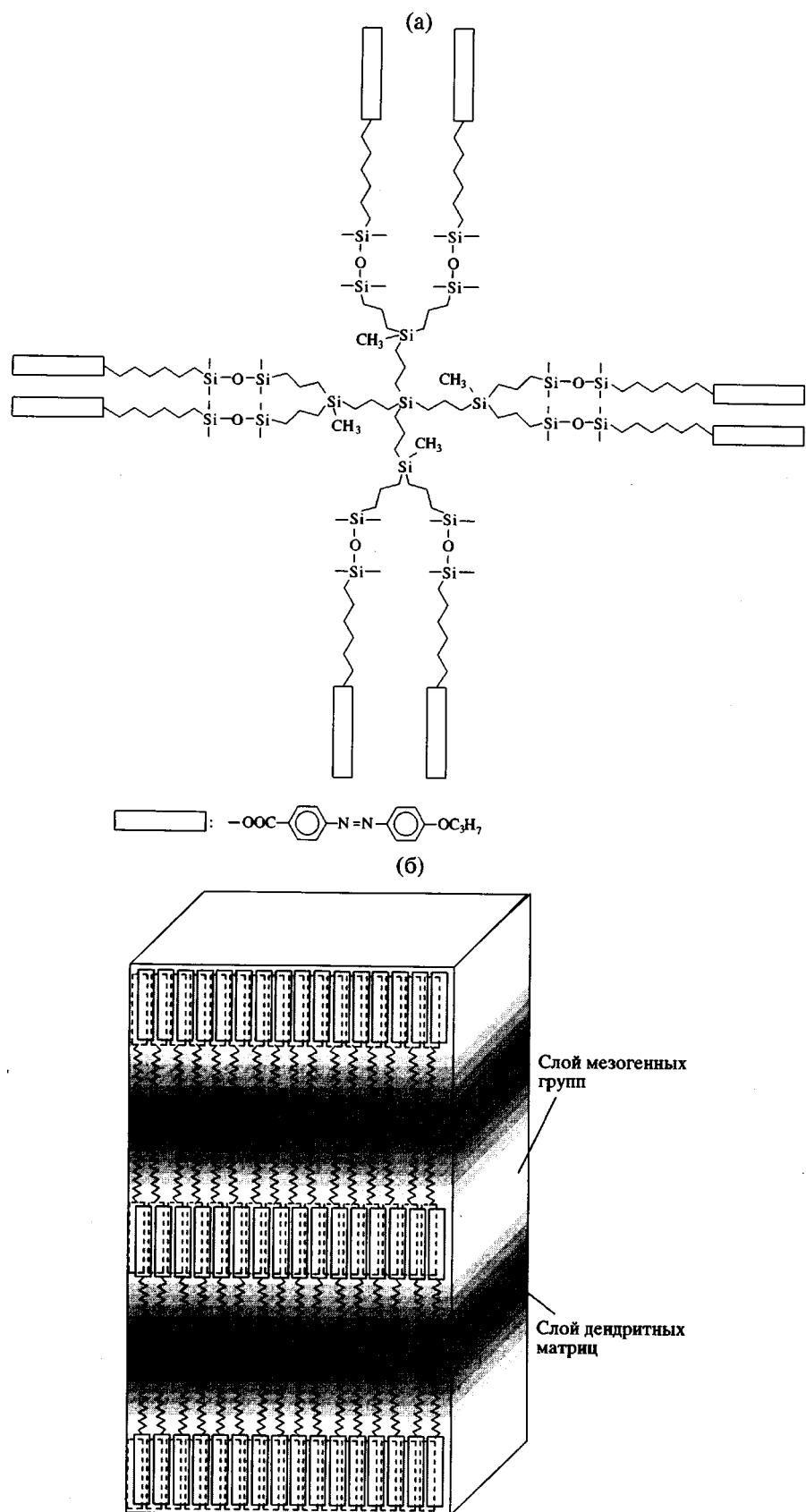
ные внутри молекулы дендримера и “привитые” на их поверхность. В работе [5] продемонстрированы возможности использования дендримера с концевыми азобензольными группами для голограммической записи информации.

Однако все изученные ранее фотохромные дендримеры являются аморфными материалами, и в большинстве работ основное внимание уделяется исследованию их фотохимического поведения в разбавленных растворах. С другой стороны, создание фотоактивных дендримеров, способных образовывать ЖК-фазы несомненно представляет существенный научный и практический интерес, поскольку низкая вязкость дендримеров позволяет рассчитывать на быстрый “отклик” и перестройку их разветвленной структуры под действием внешнего поля и, в частности, светового излучения, что весьма существенно для создания быстродействующих фоточувствительных материалов.

Используя ранее разработанную нами методику синтеза карбосилановых ЖК-дендримеров [10–12], в качестве ядра дендримера мы выбрали карбосилановую матрицу, к которой с помощью алифатического спейсера, состоящего из шести метilenовых звеньев, присоединили пропилоксиазобензильную группу, способную к *E*–*Z*-изомеризации под действием света (рис. 1а). Таким образом, концевой азобензольный фрагмент выполняет двойственную

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33495 и 00-03-3314), программы ESF “RESPOMAT”, фонда INTAS (грант 99-00365) и программы “Университеты России” (гранты 5177 и 991721).

E-mail: bobrovsky@libro.genebee.msu.su (Бобровский Алексей Юрьевич).



**Рис. 1.** Структурная формула дендримера первой генерации с азобензолыми концевыми группами (а) и возможная схема упаковки молекул дендримера в *SmA*-фазе (б).

функцию: с одной стороны, его “жесткая” анизометрическая форма обеспечивает возможность формирования ЖК-фазы, а с другой стороны, наличие азо-хромофора придает ЖК-дендримеру необходимую чувствительность к световому воздействию.

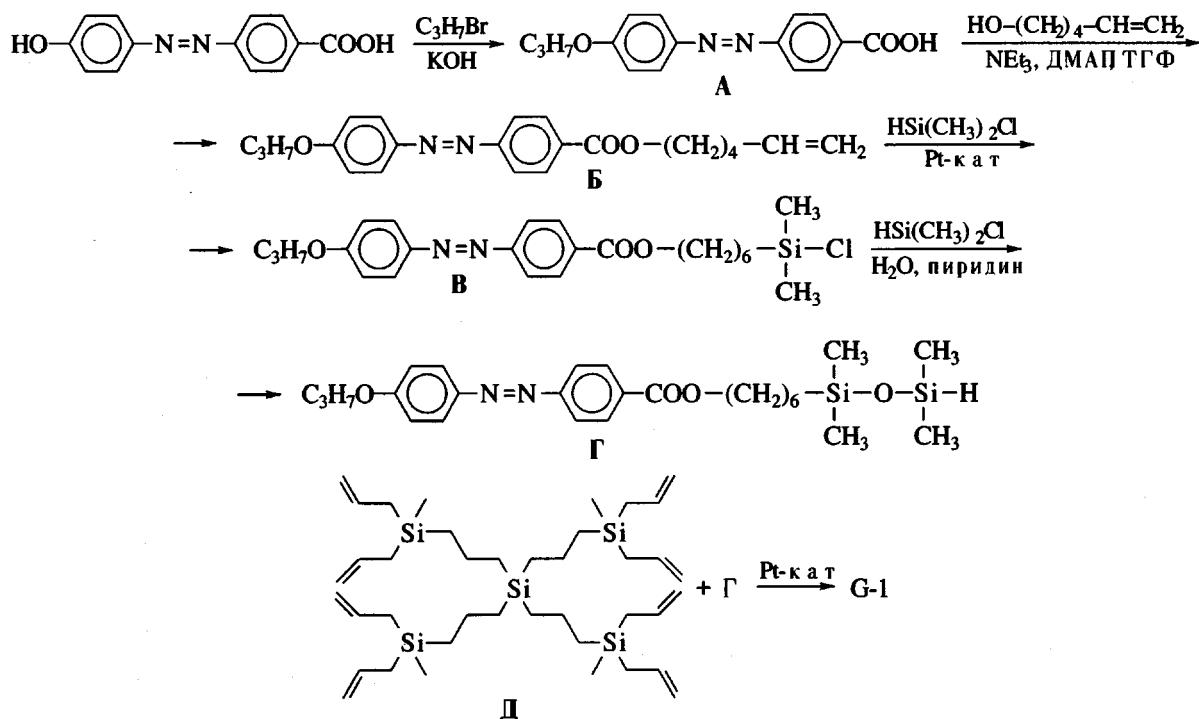
В настоящей работе представлены результаты синтеза нового фотохромного ЖК-дендримера первой генерации и изучены особенности фотохи-

мического поведения данного соединения в разбавленных растворах и в твердой фазе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез фотохромного ЖК-дендримера*

Синтез ЖК-дендримера с азобензольными концевыми группами осуществляли по следующей схеме:



(ДМАП – N,N'-диметиламинопиридин).

4-гидроксиазобензойную кислоту синтезировали по стандартной методике азосочетания [13].

**4-пропилюксиазобензойная кислота (соединение А).** 4.7 г (84 ммоля) гидроксида калия растворили в смеси 50 мл этанола с 10 мл воды, затем добавляли 5.0 г (36.5 ммоля) 4-гидроксиазобензойной кислоты. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 0.5 ч, после чего медленно, по каплям, приливали 3.3 мл (36.5 ммоля) пропилбромида. После приливания всего пропилбромида в реакционную смесь добавляли 0.1 г йода калия. Реакцию вели при кипячении и интенсивном перемешивании 40 с. Затем реакционную смесь разбавляли водой и подкисляли разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до кислой реакции среды. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 5.14 (78%) мел-

кокристаллического вещества красновато-оранжевого цвета. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): ~3100 (OH), 2890 ( $\text{CH}_2$ ), 1682 (CO), 1590, 1504 (C–C в Ar), 1248 (COC).

**4-пропилюкси-4'-(5-гексенилокси)азобензоат (соединение Б).** К охлажденному водой со льдом раствору 0.8 мл (6.83 ммоля) 5-гексенола, 1.2 мл (8.2 ммоля) триэтиламина и 0.1 г (0.82 ммоля) ДМАП в 10 мл ТГФ медленно, по каплям, при интенсивном перемешивании приливали раствор 1.13 г (5.69 ммоля) хлорангидрида 4-пропилюксиазобензойной кислоты, полученного путем реакции кислоты с тионилхлоридом. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 суток, после чего добавляли 100 мл хлороформа и промывали 3 раза водой. Растворитель упаривали, а продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент – хлороформ). Выход 0.8 г (54%).

оранжевого мелкокристаллического вещества. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 2948, 2890, 2864 ( $\text{CH}_2$ ), 1715 (CO), 1640 (C=C), 1608, 1576 (C-C в Ar), 1248 (COC).

**4-пропилокси-4'-[6-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)гексилокси]азобензоат (соединение Г).** Реакционную смесь, состоящую из 0.71 г (1.94 ммоля) соединения Б, 0.8 мл (7.3 ммоля) диметилхлорсилана, 3 мл абсолютного толуола и 10 мкл раствора дивинилтетраметилдисилоксанплатины в ксиолле (PC-072), перемешивали магнитной мешалкой в закрытом сосуде при 40°C в течение 96 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов протонов концевой углерод-углеродной двойной связи. После завершения реакции при охлаждении смесь воды со льдом в реакционную смесь прибавляли 9.0 мл (82.1 ммоля) диметилхлорсилана и 10 мл сухого ТГФ, затем к полученному раствору при интенсивном перемешивании при капывали раствор 5 мл (62 ммоля) пиридина и 0.8 мл (44 ммоля) воды в 5 мл ТГФ, после чего добавляли 300 мл этилового эфира и 50 мл воды. Слой этилового эфира промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. После обезвоживания сульфатом магния растворитель упаривали в вакууме. Полученное вещество очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем (элюент этилацетат : толуол = 1 : 20). Выход 0.67 г (69%) ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 МГц):  $\delta$  = 0.060 (с, 6Н), 0.155 (д, 6Н), 0.538 (т, 2Н), 1.061 (т, 3Н), 1.230–1.540 (м, 6Н), 1.700–1.940 (м, 4Н), 4.008 (т, 2Н), 4.336 (т, 2Н), 4.683 (м, 1Н), 7.007 (д, 2Н), 7.891 (д, 2Н), 7.933 (д, 2Н), 8.162 (д, 2Н).

**Дендример G-1.** Реакционную смесь, состоящую из 0.078 г (0.112 ммоля) дендритной карбосилилановой матрицы Д, 0.67 г (1.34 ммоля) соединения 4-пропилокси-4'-[6-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)гексилокси]азобензоата, 10 мкл PC-072 и 3 мл абсолютного толуола, перемешивали на магнитной мешалке в закрытом сосуде при 40°C в течение одной недели. Завершенность реакции контролировали с помощью ГПХ по соотношению пиков высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. После завершения реакции реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для дезактивации катализатора, элюент этилацетат. Продукт отмывали от низкомолекулярных соединений многократным кипячением в этаноле. Для очистки от высокомолекулярных примесей использовали метод препаративной ГПХ. Выход 0.20 г (38%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 МГц):  $\delta$  = -0.086

(с, 12Н), 0.019 (с, 96Н), 0.545 (м, 64Н), 1.051 (т, 24Н), 1.180–1.527 (м, 96Н), 1.670–1.928 (м, 32Н), 3.992 (т, 16Н), 4.313 (т, 16Н), 6.989 (д, 16Н), 7.896 (т, 32Н), 8.148 (д, 16Н).

### Физико-химические исследования

Спектры ПМР регистрировали на приборе "Bruker WP-250" в  $\text{CDCl}_3$ , ИК-спектры – на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с КВг, в случае маслообразных соединений вещества наносили тонким слоем на пластину из КВг.

ГПХ-анализ проводили на приборе KNAUER, снабженном колонкой "Waters" (8 × 300 мм), наполненной ультростирогелем 1000 Å (7 мкм), элюент ТГФ, детектор – УФ-спектрофотометр KNAUER.

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной установкой "Mettler FP-86", регулирующей скорость изменения температуры. Наблюдения вели в скрещенных поляризаторах.

Калориметрические исследования проводили на термосистеме "Mettler TA 4000". Скорость изменения температуры составляла 10 град/мин. Для расчета тепловых эффектов использовали микропроцессор со стандартной программой.

### Исследование фотохимического поведения раствора и пленки дендримера

Фотохимические исследования проводили при помощи специально оборудованной установки с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. С помощью фильтра выделяли полосу 365 нм линейчатого спектра излучения лампы, а также спектральную область в районе 550 нм. С целью предотвращения нагревания образцов за счет ИК-излучения лампы использовали водяной фильтр. Для получения плоскопараллельного пучка света применяли кварцевую линзу. Во время облучения постоянную температуру образцов поддерживали при помощи нагревательной ячейки "Mettler FP-80". Мощность УФ-излучения составляла  $1.9 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/с  $\text{см}^2$  (актинометрический метод), мощность видимого света (~550 нм) определяли измерителем интенсивности ИМО-2Н, она равна 0.7 мВт/ $\text{см}^2$ .

При исследовании кинетики фотоизомеризации раствора дендримера в качестве растворителя использовали дихлорэтан (концентрация дендримера  $8.1 \times 10^{-5}$  моль/л). Облучение проводили в кварцевой кювете толщиной 2 см. Во время облучения раствор перемешивали при помощи магнитной мешалки.

Фотохимические процессы в образце дендримера в конденсированном состоянии исследовали, облучая тонкую пленку, приготовленную между кварцевыми стеклами. Кинетику фотопроцессов в растворе и пленке дендримера анализировали, снимая спектры поглощения при помощи спектрофотометра "Hitachi U-3400".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным поляризационной оптической микроскопии, ДСК и рентгенографии, синтезированный дендример характеризуется фазовыми переходами  $g-15SmX \xrightarrow{\Delta} SmA \xrightarrow{\Delta} I$  (температура – в  $^{\circ}\text{C}$ ), где  $SmX$  – смектическая мезофаза с пока не установленной структурой. Возможная схема упаковки молекул дендримера в  $SmA$ -фазе представлена на рис. 1б. Хорошо видно, как в ходе формирования ЖК-порядка наблюдается "деформация" молекул и образование двух "микрофаз", состоящих из слоев мезогенных групп и дендритных матриц [12].

Рассмотрим фотооптические свойства полученного дендримера в растворе и в пленке. На рис. 2 приведены спектры поглощения раствора дендримера и пленки в ходе воздействия УФ-света. Как видно из рис. 2а, в случае раствора облучение вызывает значительные спектральные изменения: наблюдается сильное уменьшение оптической плотности в области спектра, соответствующей электронному  $\pi-\pi^*$ -переходу азобензольного хромофора. В области электронного  $n-\pi^*$ -перехода (~450 нм) наблюдается незначительный рост поглощения. Указанные изменения, а также наличие изосбестических точек свидетельствуют о

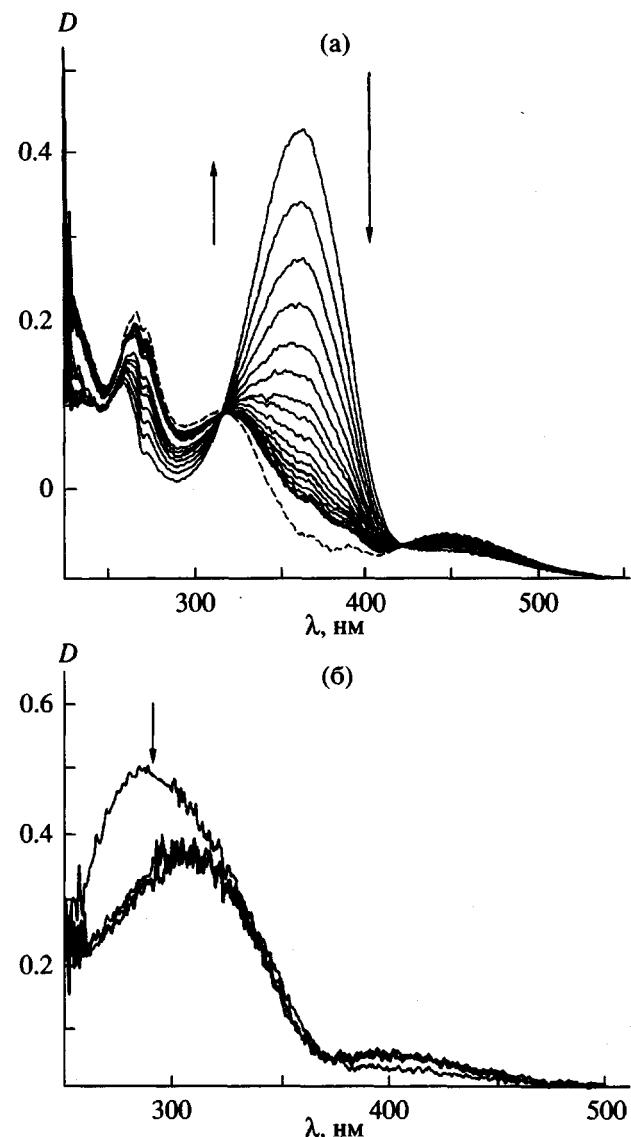
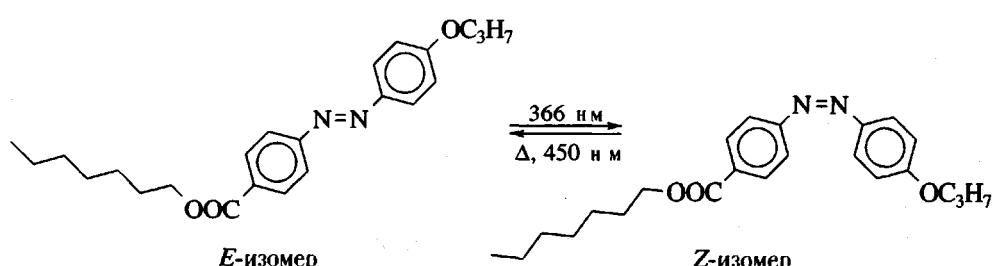


Рис. 2. Изменение спектров поглощения раствора (а) и пленки дендримера (б) в ходе УФ-облучения светом с длиной волны 365 нм. Спектры снимали каждые 10 с облучения (а) и через 2, 4, 9 мин (б).

протекании при воздействии УФ-света только одного процесса,  $E-Z$ -изомеризации азобензольных групп [14]



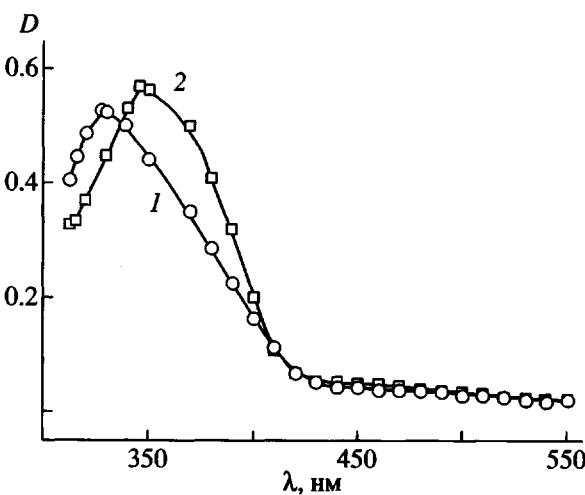


Рис. 3. Спектр пленки дендримера в *SmA*-мезофазе (1) и в изотропном расплаве (2).  $T = 26$  (1) и  $70^\circ\text{C}$  (2).

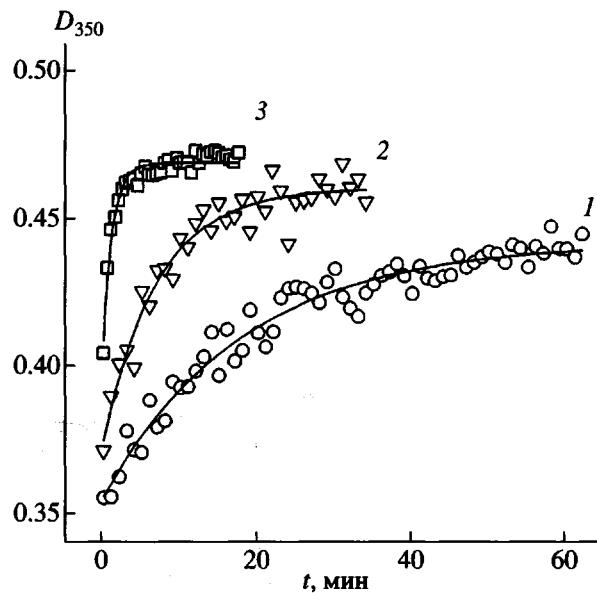


Рис. 4. Рост оптической плотности пленки дендримера в ходе отжига при  $50$  (1),  $60$  (2) и  $80^\circ\text{C}$  (3).

В случае пленки (рис. 2б) спектральные изменения сходны, но выражены в меньшей степени. Отметим, что по сравнению со спектром растворе в случае пленки максимум поглощения, соответствующий электронному  $\pi-\pi^*$ -переходу несколько сдвинут в коротковолновую область спектра. Как было показано в ряде работ Stumpf с соавторами для гребнеобразных полимеров с азобензольными боковыми группами, это обусловлено процессами агрегации азобензольных хромофоров [15–17]. Явлению агрегации также

должно способствовать формирование в дендримере смектического порядка.

Важной особенностью фотохимического поведения фотохромного дендримера является то, что в ходе облучения наблюдается разрушение ЖК-порядка и переход пленки дендримера в аморфное состояние. Этот процесс связан с тем, что Z-изомер азобензольного фрагмента обладает низкой анизометрией. Разрушение ЖК-порядка, по-видимому, сопровождается также одновременным разрушением агрегатов: как видно из рис. 2б, в ходе облучения наблюдается сдвиг максимума в длинноволновую область спектра.

Чувствительность таких агрегатов, образуемых азобензольными группами, к фазовому состоянию дендримера подтверждается различием спектров пленки в ЖК-фазе и в изотропном расплаве (рис. 3). Максимум электронного  $\pi-\pi^*$ -перехода в ЖК-фазе несколько сдвинут в коротковолновую область и имеет меньшую интенсивность ( $\lambda_{\max} = 328$  нм в *SmA*-мезофазе и 350 нм в изотропном расплаве).

Процесс *E-Z*-изомеризации и в случае растворов, и в случае пленок дендримера фотохимически и термически обратим, т.е. воздействие видимого света и отжиг приводят к процессу обратной *Z-E*-изомеризации.

Мы исследовали кинетику обратного термического процесса *Z-E*-изомеризации. Для этого пленку дендримера облучали в течение 20 мин УФ-светом, а затем отжигали при разных температурах, фиксируя увеличение оптической плотности на длине волны, соответствующей максимуму электронного  $\pi-\pi^*$  перехода (рис. 4). Как видно из рис. 4, скорость изомеризации существенно зависит от температуры. Чтобы рассчитать константы скорости этого процесса, были построены временные зависимости величины  $(D_\infty - D_t)/(D_\infty - D_0)$ , где  $D_0$ ,  $D_t$  и  $D_\infty$  – начальное значение оптической плотности, в момент времени  $t$  и после достижения стационарного состояния соответственно.

Полученные зависимости аппроксимировали биэкспоненциальной функцией

$$(D_\infty - D_t)/(D_\infty - D_0) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости быстрого и медленного процессов,  $A_1$  и  $A_2$  – относительные вклады быстрого и медленного процессов в кинетику изомеризации. Так как в нашем случае  $A_1 \gg A_2$ , мы не анализировали подробно константы медленного процесса.

**Таблица 1.** Значения периода полупревращения и констант скорости обратного процесса (*Z*-*E*-изомеризации) при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$t_{1/2}, \text{мин}$	$k, \text{мин}^{-1}$
50	9.37	0.074
60	3.85	0.18
70	1.93	0.36
80	0.37	1.87

Значения констант быстрого процесса приведены в табл. 1. Хорошо видно, что скорость изомеризации сильно зависит от температуры.

Для расчета энергии активации термоиндуцированной *Z*-*E*-изомеризации была построена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 5). Значение энергии, определенное из угла наклона этой зависимости, оказалось равной около 81.7 кДж/моль; такая величина энергии активации типична для производных азобензола [18].

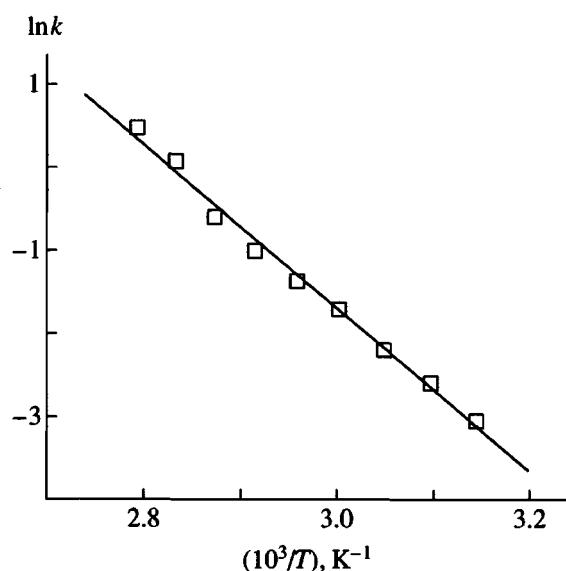
В настоящей работе мы попробовали проанализировать также кинетику перехода облученного (и аморфизованного таким образом) дендримера из изотропной фазы в смектическую. Для этого в ходе отжига облученной пленки дендримера измеряли оптическую плотность на длине волны 600 нм (рис. 6). Молекулы дендримера не

**Таблица 2.** Значения периода полупревращения и констант скорости фазового перехода *I*–*SmA* аморфизованной при помощи УФ-облучения пленки дендримера при разных температурах

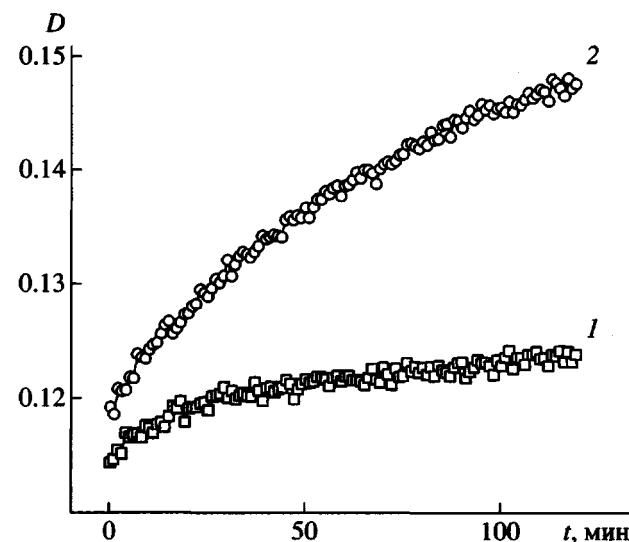
$T, ^\circ\text{C}$	$t_{1/2}, \text{мин}$	$k, \text{мин}^{-1}$
40	43.3	0.016
45	36.5	0.019
50	15.8	0.044

поглощают в данной области спектра, вследствие чего увеличение оптической плотности на этой длине волны связано только с возникновением доменов *SmA*-мезофазы и их ростом, что сопровождается появлением рассеяния света.

Анализ кинетических зависимостей с использованием уравнения (1) позволил оценить константы скорости перехода *I*–*SmA*-фаза; их значения приведены в табл. 2. Как и константы *Z*-*E*-изомеризации, они сильно зависят от температуры, но их значение несколько ниже. Энергия активации этого процесса равна ~138 кДж/моль, что в ~1.5 раза выше, чем для *Z*-*E*-изомеризации. Такое различие констант и энергий активации, вероятно, связано с тем, что скорость изотермического *I*–*SmA* фазового перехода предварительно облученной пленки определяется двумя процессами: во-первых, термоиндуцированной *Z*-*E*-изомеризацией, а,



**Рис. 5.** Температурная зависимость скорости термического *Z*-*E*-процесса в координатах уравнения Аррениуса.



**Рис. 6.** Рост оптической плотности на длине волны 600 нм в ходе отжига дендримера, предварительно облученной УФ-светом в течение 20 мин. Кривая 1 соответствует отжигу при 40°C, кривая 2 – при 45°C.

во-вторых, – формированием доменов со смектическим порядком; они протекают почти одновременно и вносят вклад в общий процесс перехода дендримера после облучения в исходное состояние, характеризующееся *SmA*-порядком и 100%-ным содержанием *E*-изомера азобензольных концевых групп.

Таким образом в настоящей работе впервые синтезирован новый карбосилановый ЖК-дендример первой генерации с фотоактивными концевыми группами азобензольного типа. Изучены особенности кинетики прямого и обратного процессов *E*–*Z*-изомеризации азобензольных групп. Показано, что воздействие УФ-облучения приводит к разрушению смектического порядка и к переходу в изотропный расплав. Дальнейшие работы в этом направлении будут ставить перед собой задачу сравнительного анализа кинетических особенностей фотоизомеризации для дендримеров разных генераций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media // Ed. by Shibaev V.P. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
2. Applied Photochromic Polymer Systems / Ed. by McArdle C.B. New York: Blackie and Son Ltd, 1992.
3. Органические фотохромы / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1982.
4. Newkome G.R., Moorefield C.N., Voegtle F., Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives. Cambridge: VCH, 1996.
5. Archut A., Vögtle F., De Cola L., Azzellini G.C., Balzani V., Ramanujam P.S., Berg R.H. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 4. P. 699.
6. Junge D.M., McGraith D.V. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 20. P. 4912.
7. Aida T., Jiang D.-L., Yashima E., Okamoto Y. // Thin Solid Films. 1998. V. 331. P. 254.
8. Weener J.-W., Meijer E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 741.
9. Archut A., Azzellini G.C., Balzani V., De Cola L., Vögtle F. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 47. P. 12187.
10. Ponomarenko S.A., Bobrovskiy A.Yu., Rebrov E.A., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
11. Frey H., Mühlaupt R., Lorenz K., Rapp V., Mayer-Pössner F.J. // Polym. Mat. Sci. Eng. 1995. V. 73. № 2. P. 127.
12. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Rebrov E.A., Muzafarov A.M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5549.
13. Органикум. М.: Мир, 1992. С. 281.
14. Einführung in die Photochemie / Ed. by Bekker H.O. Berlin: VEV Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
15. Stumpe J., Fischer Th., Menzel H. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2831.
16. Menzel H., Weichert B., Schmidt A., Paul S., Knoll W., Stumpe J., Fisher T. // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1926.
17. Stumpe J., Fischer T., Ziegler A., Geue T., Menzel H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 299. P. 245.
18. Otruba III J.P., Weiss R.G. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3448.

### Photooptical Behavior of a Liquid-Crystalline Dendrimer of the First Generation with Azobenzene End Groups

**A. Yu. Bobrovskii, A. A. Pakhomov, X.-M. Zhu, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev**

Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—A new LC dendrimer of the first generation with azobenzene end groups which forms an *SmA* mesophase over a wide temperature range was synthesized. The photooptical behavior of the dendrimer in a dilute solution and in film was compared. It was shown that the *E*–*Z* photoisomerization of azobenzene groups proceeds both in solution and film under UV irradiation. This process is reversible photochemically and thermally: irradiation with visible light (~550 nm) and annealing lead to the inverse *Z*–*E* photoisomerization. The kinetics of the inverse thermal process was studied, and its activation energy was calculated.