

УДК 541.64.539.199:547.315.2

## РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА<sup>1</sup>

© 2007 г. Н. Н. Сигаева, А. Р. Гареев, И. Р. Муллагалиев,  
Е. А. Глухов, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 06.04.2006 г.

Принята в печать 02.07.2006 г.

Исследована неоднородность активных центров титансодержащей катализитической системы по стереорегулирующей способности и кинетической активности при полимеризации бутадиена. Показано, что в условиях полимеризации, отвечающих максимальной активности катализатора, может формироваться три типа активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности и кинетической активности. Решением обратных кинетических задач получены кинетические параметры для разных типов активных центров.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма ионно-координационной полимеризации с целью синтеза полимеров с заданными параметрами и регулируемыми эксплуатационными характеристиками считается одной из основных задач теории и практики химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим возникает необходимость решения ряда вопросов, одним из которых является проблема поликентровости ионно-координационных катализитических систем. Сделанные ранее предположения [1–3] о функционировании нескольких типов активных центров ионно-координационных катализитических систем при полимеризации диенов нашли свое подтверждение в ряде работ [4–7]. Решением обратных задач ММР на примере лантанид- и ванадийсодержащих катализитических систем показано наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетическими параметрами процессов, протекающих с их участием. Данные о распределении активных центров при полимеризации диенов по стереорегулирующей способности отсутствуют. Наличие по-

добных сведений позволило бы значительно продвинуться в решении проблем механизма ионно-координационной полимеризации и строения активных центров.

Настоящая работа посвящена исследованию стереорегулирующей и кинетической неоднородности активных центров катализитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили на катализитической системе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ , позволяющей при варьировании условий проведения полимеризации получать полибутадиен с микроструктурой, отличающейся в широких пределах [8]. Синтез полимера осуществляли в толуоле при 25°C в условиях, исключающих наличие в реакционных сосудах примесей, влаги и воздуха. В качестве алюминийорганического соединения (АОС) использовали  $Al(i-C_4H_9)_3$ . Вначале в раствор бутадиена вводили  $Al(i-C_4H_9)_3$ , а затем  $TiCl_4$ . Использовали концентрации мономера  $c_m = 2.0$  моль/л;  $TiCl_4 c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л при отношении  $Al : Ti = 2.0$ , что соответствует оптимуму активности катализитической системы.

Фракционирование полибутадиена осуществляли методом дробного осаждения. В качестве

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087) и Фонда поддержки научных школ (проект НШ-9342.2006.3).

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

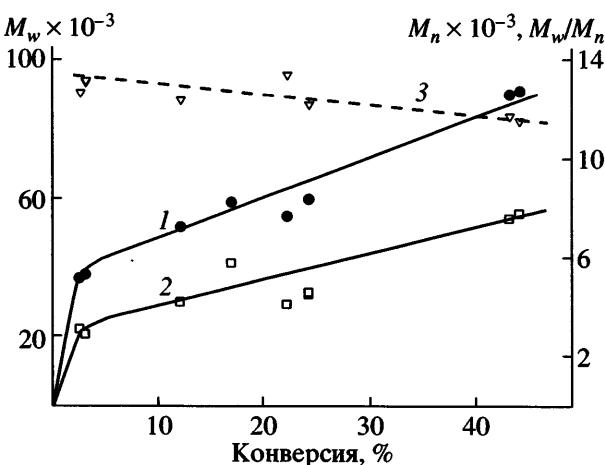


Рис. 1. Зависимости  $M_w$  (1),  $M_n$  (2) и  $M_w/M_n$  (3) полибутадиена от конверсии мономера при полимеризации на катализитической системе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ . Здесь и на рис. 2–5 условия полимеризации: толуол,  $T = 25^\circ C$ ,  $c_m = 2.0$  моль/л,  $Al : Ti = 2.0$ ,  $c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л.

растворителя использовали толуол. Готовили 1%-ный раствор полимера и термостатировали при температуре  $25 \pm 0.1^\circ C$ . Осадителем служил метанол (1%-ный раствор ионола). После появления устойчивой мутти, не исчезающей при перемешивании в течение 20–30 мин при добавлении осадителя к раствору полимера, температура раствора повышалась на  $5$ – $10^\circ C$  (до исчезновения мутти), затем температура раствора снова снижалась до  $25^\circ C$ . При этой температуре систему выдерживали от 24 до 72 ч до полного осветления раствора и отделения осадка. Выделяли 12–15 фракций полимера. Суммарный выход фракций составлял 93–99% от исходной навески.

Для выделенных фракций определяли ММ методом ГПХ, а также оценивали микроструктуру методом ИК-спектроскопии.

Микроструктуру полимера (содержание 1,4-*цикло*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев) рассчитывали по относительной интенсивности полос поглощения при  $740$ ,  $970$  и  $910\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах, которые регистрировали на спектрометре “Specord M-80” [9].

$M_w$ ,  $M_n$  и ММР полибутадиена определяли на гель-хроматографе “Waters GPC 2000” при  $80^\circ C$ , элюент – толуол. Систему из трех колонок, заполненных стирогелем, калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1.2$ ), используя универ-

сальную зависимость Бенуа и уравнение, связывающее ММ полибутадиена с характеристической вязкостью [10]. Кривые ММР корректировали с учетом ошибки на “приборное уширение” методом, описанным в работах [11, 12].

На основании экспериментально полученных кривых ММР решением обратных задач с использованием метода регуляризации Тихонова [13, 14] находили распределения по кинетической неоднородности в графическом виде в координатах  $\psi(\ln \beta)-\ln M$ : здесь  $\psi(\ln \beta) = \phi(\beta)\beta^2$ ,  $\beta$  – вероятность процесса ограничения цепи ( $\beta = \sum W_0^i/W_p m_0$ , где  $W_p^i$  и  $\sum W_0^i$  – скорость реакции роста и суммарная скорость реакции обрыва или передачи полимерной цепи соответственно). Кинетическую неоднородность катализитических систем изучали, анализируя найденные распределения активных центров [4–7].

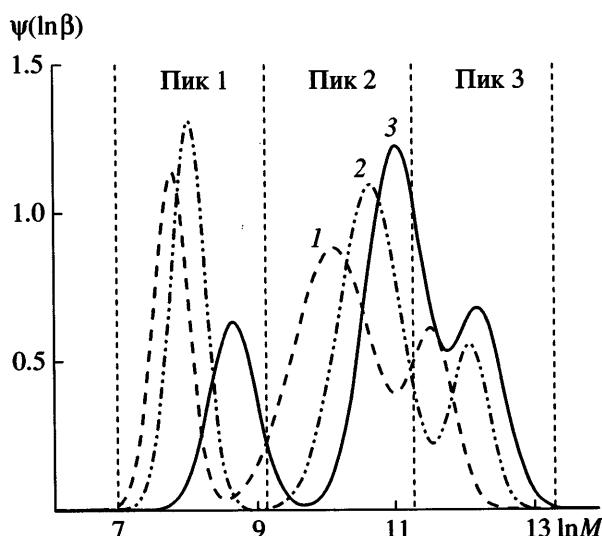
Решением обратной кинетической задачи [7], заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений  $M_n$  и конверсии мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, найдены значения констант скорости элементарных стадий полимеризации для отдельных типов активных центров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация бутадиена на исследуемой системе характеризуется высокой скоростью, до глубоких степеней конверсии мономера сохраняется линейная зависимость  $\lg m/m_0 - \tau$  ( $m$  и  $m_0$  – текущая и начальная концентрация мономера,  $\tau$  – время полимеризации), что свидетельствует о сохранении постоянной общей концентрации активных центров в процессе.

Вплоть до конверсии мономера 40% (рис. 1) имеет место рост как  $M_w$ , так и  $M_n$ . Полидисперсность при полимеризации несколько снижается, но остается высокой, а получаемый полибутадиен характеризуется широким и бимодальным ММР.

Полагали, что причиной более широкого ММР, по сравнению с теоретически предсказываемым, является наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетическими ха-



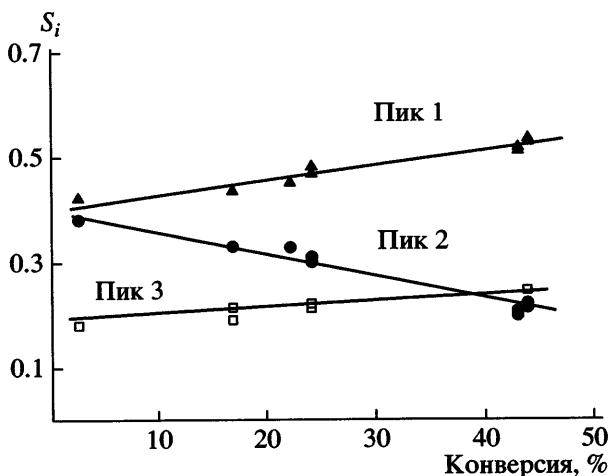
**Рис. 2.** Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров катализаторской системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена. Конверсия мономера 2.5 (1), 22.2 (2) и 44.0% (3).

рактеристиками процессов, протекающих с их участием.

Используя метод регуляризации Тихонова, на основе кривых ММР были рассчитаны кривые распределения по кинетической неоднородности  $\Psi(\ln\beta)-\ln M$ . Полученные кривые распределения (рис. 2) полимодальны с хорошо разрешимыми максимумами. Факт наличия распределения  $\Psi(\ln\beta)-\ln M$  свидетельствует о кинетической неоднородности катализаторской системы. Видно (рис. 2), что неоднородность активных центров проявляется уже при небольших степенях конверсии мономера ( $U = 2.5\%$ ).

Каждый максимум на кривой распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи  $\beta_i$ .

Полагая, что отклонения от максимумов носят статистический характер, кривые  $\Psi(\ln\beta)-\ln M$  были разбиты на отдельные “гауссовые” функции. Положения максимумов отдельных пиков кривых распределения по кинетической неоднородности только в начальный момент полимеризации несколько смещаются в более высокомолекулярную область, а затем практически остаются без изменений. Это обусловлено тем, что каждый  $i$ -типа активных центров характеризуется опреде-



**Рис. 3.** Конверсионная зависимость кинетической активности центров катализаторской системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена. Тип активных центров: I (пик 1), II (пик 2), III (пик 3).

ленными относительными константами скорости реакции передачи цепи  $k_o^i/k_p^i$  (здесь  $k_o^i$  и  $k_p^i$  – константы скорости реакции передачи и роста цепи на  $i$ -типе активного центра соответственно).

Площадь под каждой “гауссовой функцией” кривой распределения по кинетической неоднородности  $S_i$  адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров в реакциях роста и передачи цепи [4–7]. Изменения кинетической активности в процессе полимеризации каждого типа активных центров раздельно приведены на рис. 3.

Видно, что активные центры, генерирующие самые низкомолекулярные фракции и соответствующие пику 1, уменьшают свою активность в процессе полимеризации. Активность центров, производящих макромолекулы с  $M \sim 6.0 \times 10^4$  и центров, соответствующих наиболее высокомолекулярной фракции, при полимеризации растет.

Поскольку соотношения констант скорости реакций роста и передачи цепи остаются постоянными, изменение кинетической активности отдельных типов активных центров может быть связано только с вариацией концентрации активного центра данного типа. Поскольку общая концентрация активных центров в процессе полимеризации остается постоянной, изменение актив-

**Таблица 1.** Кинетические параметры отдельных типов активных центров каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  ( $c_{\text{Ti}} = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $c_{\text{M}} = 2.0$  моль/л,  $\text{Al} : \text{Ti} = 2.0$ , конверсия ~26–30%)

Тип активного центра	$c_a \times 10^4$ , моль/л	$k_p$ , л/моль мин	$k_{\text{M}} \times 10^2$ , л/моль мин	$k_{\text{Al}} \times 10^2$ , л/моль мин
I	2.73	13.3	1.3	53.5
II	0.28	32.6	1.4	50.9
III	0.42	305.4	3.7	35.3
$\Sigma^*$	3.43	50.4	1.6	60.0

\* Результирующая величина, найденная по общей формуле  $k = \sum c_a^i k^i / c_a$  для соответствующих параметров  $k_p$ ,  $k_{\text{M}}^{\text{I}}$ ,  $k_{\text{M}}^{\text{II}}$ , где  $k^i$  – константы, рассчитанные для отдельных типов активных центров,  $c_a = \sum c_a^i$ .

ности отдельных типов активных центров может быть обусловлено переходом одного типа активного центра в другой. Возможно, это происходит в результате протекания процессов более глубокого алкилирования активных центров.

Решением обратной кинетической задачи найдены величины констант скорости отдельных стадий полимеризации бутадиена на системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  для каждого типа активных центров. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Видно, что значения  $k_p$  у разных типов активных центров существенно отличаются друг от друга. Так, первый и второй типы активных центров характеризуются низкими величинами констант скорости реакции роста полимерной цепи ( $k_p \sim 10\text{--}30$  л/моль мин). Напротив, на третьем типе активных центров рост макромолекулярных цепей происходит гораздо быстрее: значения констант скорости реакции роста цепи увеличиваются соответственно до ~300 л/моль мин. По всей видимости, это является результатом различной прочности связи  $\text{Ti}-\text{C}$ , присущей в активном центре и по которой идет внедрение мономера. Кроме того, с повышением реакционной способности отдельных типов активных центров уменьшается их концентрация.

Для отдельных типов активных центров изменяются и константы скорости реакций передачи цепи как на мономер, так и на алюминийорганическое соединение. Видно, что чем большую кинетическую активность проявляют центры в реакции роста цепи ( $k_p^i$ ), тем меньше вероятность протекания процессов ограничения цепи на этих центрах.

С увеличением конверсии мономера происходит незначительное повышение содержания 1,4-*цик*-звеньев и уменьшение доли 1,4-*транс*-звеньев. Доля 1,2-звеньев (при условии  $\text{Al} : \text{Ti} = 2.0$ ) остается мала и практически не изменяется.

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена, соответствующие различным степеням конверсии мономера, фракционировали. Результаты одного из фракционирований в качестве примера представлены в табл. 2. Все выделенные фракции достаточно узкодисперсны ( $M_w/M_n \leq 2$ ), их суммарный выход составлял не менее ~96%. Рассчитанные из данных о ММ фракций средние значения ММ исходных образцов удовлетворительно совпадали с величинами, полученными методом ГПХ, что также указывает на эффективность фракционирований.

Для исследованных образцов существует корреляция между ММ фракций и их стереорегулярностью. С ростом ММ фракций наблюдается увеличение 1,4-*цик*-звеньев и уменьшение содержания в них 1,4-*транс*-структур, доля 1,2-звеньев незначительна, лишь в области очень низких значений ММ (менее  $\sim 10^5$ ) имеет место некоторое повышение их количества. Все фракции обладают смешанной микроструктурой и отсутствуют фракции, в которых бы прослеживалась строго 1,4-*цик*-, либо 1,4-*транс*-стереорегулярность звеньев макромолекулярных цепей. Такая неоднородность фракций полимера по микроструктуре свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов центров, различающихся по стереорегулирующей способности.

Учитывая статистический характер полимеризации и ошибку определения микроструктуры,

**Таблица 2.** Результаты фракционирования образца полибутадиена, полученного на каталитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  (толуол, 25°C,  $\text{Al} : \text{Ti} = 2.0$ ;  $c_{\text{Ti}} = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $c_m = 2.0$  моль/л, конверсия 26%, эффективность фракционирования ~96%)

Фракция, №	Масса образца, г	Массовая доля, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Содержание звеньев, %		
						1,2-	1,4-транс-	1,4-цис-
Исходный образец	0.5	—	90	5	18	9	36	55
1	0.0263	5.5	300	150	2.0	3	10	87
2	0.0484	10.2	230	100	2.3	4	13	83
3	0.0607	12.7	160	75	2.1	4	19	77
4	0.0965	20.4	120	55	2.2	3	19	78
5	0.0285	6.0	100	60	1.7	4	21	75
6	0.0397	8.3	85	55	1.6	6	23	71
7	0.0441	9.2	75	50	1.5	6	31	63
8	0.0437	9.1	55	40	1.3	5	38	57
9	0.0222	4.7	40	30	1.3	5	43	52
10	0.0156	3.3	30	17	1.7	6	43	51
11	0.0101	2.1	20	14	1.4	9	43	48
12	0.0096	2.0	10	8	1.3	8	46	46
13	0.0312	6.5	3.5	1.6	2.1	11	53	36

фракции с близкими значениями микроструктуры были объединены. Для объединенных фракций построены диаграммы распределения по микроструктуре (рис. 4).

Видно, что имеется три максимума, соответствующие наличию как минимум трех типов активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Независимо от конверсии мономера выявляются центры, формирующие макромолекулы с содержанием 1,4-цис-структур до 75–90%, 1,4-цис-звеньев от 55 до 65% и центры, формирующие макромолекулы с низким содержанием 1,4-цис-структур – 30–45%. Поскольку содержание 1,2-звеньев остается практически постоянным, распределения 1,4-транс-звеньев являются зеркальным отображением распределения 1,4-цис-звеньев.

При полимеризации происходит относительное увеличение доли активных центров со средней цис-стереоспецифичностью действия (55–65%) за счет некоторого уменьшения содержания центров, обладающих высокой цис-стереорегулирующей способностью. При этом стереоспецифичность третьего типа активных центров увеличивается (положение максимума смещается с 78 до 85% цис-звеньев).

Таким образом, полимеризация бутадиена осуществляется на трех типах активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Это коррелирует с тремя типами активных центров, отличающихся по кинетической активности.

Из сопоставления величин констант скорости реакции роста цепи для отдельных типов активных центров со стереоспецифичностью их действия следует, что между реакционной ( $k_p^i$ ) и цис-стереорегулирующей способностями выполняется линейная зависимость  $y = 24.5 \lg k_p^i + 10.5$ , где  $y$  – содержание цис-звеньев, % (рис. 5), подобная зависимостям, установленным ранее для “брутто” констант скорости реакции роста цепи и цис-стереорегулирующей способности активных центров [15, 16]. Чем больше реакционная способность активного центра, тем выше его цис-стереоспецифичность [17]. Наглядно это иллюстрирует сравнение полученных распределений по кинетической неоднородности активных центров с данными определения микроструктуры выделенных фракций для исследованных в работе образцов полибутадиена (рис. 6).

На центрах третьего типа (рис. 6) образуется наиболее высокомолекулярный полимер с боль-

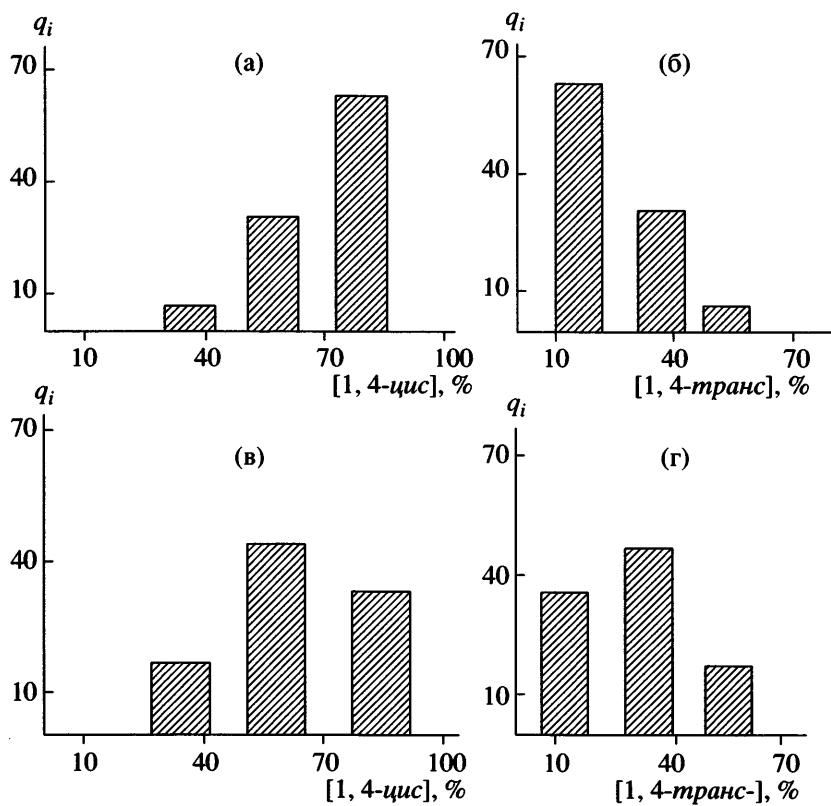


Рис. 4. Диаграмма распределения по микроструктуре 1,4-*цис*- (а, в) и 1,4-*транс*-звеньев (б, г) фракций образцов полибутадиена, полученных на катализитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ . Конверсия мономера 26 (а, б) и 80% (в, г).

шим содержанием 1,4-*цис*-звеньев (75–85%). Такие центры проявляют наибольшую активность. На центрах второго типа формируются макромолекулы с  $M \sim 10^5$  и содержанием *цис*-звеньев 50–

65%. Наконец, на активных центрах первого типа образуются низкомолекулярные макромолекулы с содержанием *цис*-структур до 35%. Взаимосвязь между стереорегулирующей способностью у центров данного типа и ММ, соответствующими положению максимумов “гауссовых функций”, описываются соотношением  $y = 9.3 \lg M + 36.1$  ( $\lg M = 1.1 \lg k_p + 2.2$ ).

Таким образом, для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена, наиболее характерно *транс*-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций, проявляют преимущественно *цис*-регулирующую способность. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с теорией стереорегулирования Долгоплоска [17, 18], в основе которой лежит предположение об *анти-цин*-изомеризации активных центров (концевого звена растущей цепи). По всей видимости, вероятность присоединения к растущей цепи мономера в

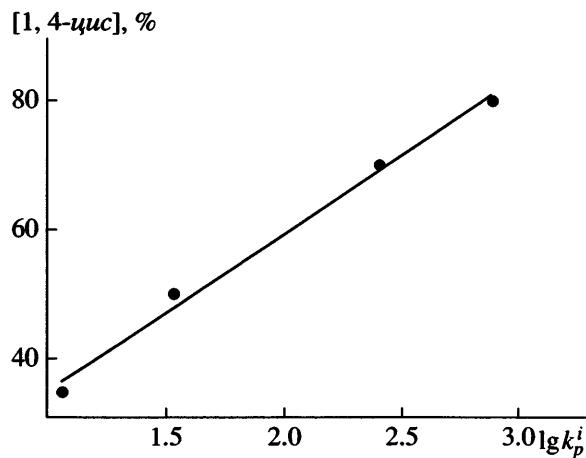
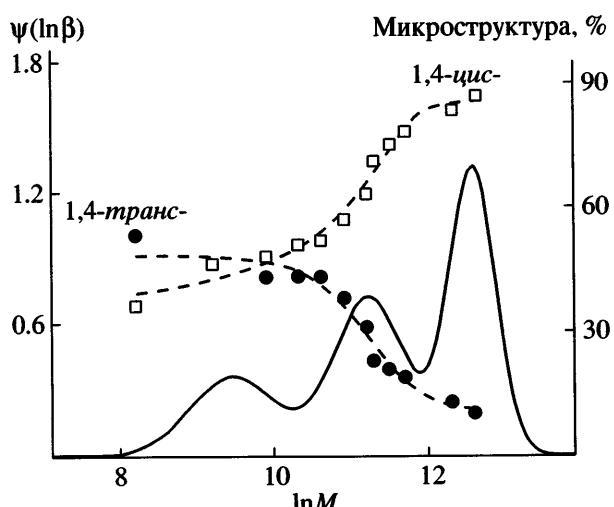


Рис. 5. Зависимость *цис*-стереоспецифичности отдельных типов активных центров от величины  $\lg k_p$  при полимеризации бутадиена на катализитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ .



**Рис. 6.** Кривая  $\psi(\ln \beta)$ — $\ln M$  и зависимость микроструктуры фракций от  $\ln M$  полибутадиена, полученного на катализитической системе  $TiCl_4\text{--Al}(i\text{-C}_4H_9)_3$  при  $Al : Ti = 2.0$ .

определенном положении зависит от протекания реакций анти-син-изомеризации, что в свою очередь связано со строением активных центров. Поэтому каждый из выявленных типов активных центров характеризуется определенными соотношениями скоростей обрыва и роста макромолекулярных цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G. // J. Polym. Sci. 1959. № 34. P. 21.
2. Schmeal W.R., Street J.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. P. 2173.
3. Визен Е.И., Киссин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1774.
4. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.
5. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.
6. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active Site of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by Zaikov G.E. Leiden, The Netherlands: Koninklijke Brill NV, 2005.
7. Сигаева Н.Н., Сайтова Ф.Ф., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Максютова Э.Р., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 430.
8. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Пономаренко В.И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 733.
9. Anderson J.N., Barsan M.L., Adams H.F. // Rubber Chem. Technol. 1972. V. 49. № 5. P. 1270.
10. Benoit H., Crubisic L., Rempp P. A. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
11. Кислов Е.И., Зотиков Э.Г., Подосенова Н.Г., Пономарева Е.Л., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1910.
12. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельман М.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
13. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягода А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
14. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
15. Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 892.
16. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 83.
17. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
18. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.М., Стефановская Н.Н., Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 1. С. 119.

#### Distributions of Active Sites of Titanium-Containing Catalytic System in Terms of Stereoregulating Power and Kinetic Nonuniformity in Butadiene Polymerization

N. N. Sigaeva, A. R. Gareev, I. R. Mullagaliev, E. A. Glukhov, and Yu. B. Monakov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

e-mail: gip@anrb.ru

**Abstract**—The nonuniformity of active sites of a titanium-containing catalytic system in terms of stereoregulating ability and kinetic activity in butadiene polymerization was studied. It was shown that active sites of three types differing in stereoregulating power and kinetic activity can be formed under polymerization conditions corresponding to the maximum catalyst activity. By solving inverse kinetic problems, the rate parameters for active sites of different types were obtained.