

ХИМИЯ

УДК 544.42.032

DOI 10.55421/3034-4689_2026_29_3_5

Дм. В. Муравлев, Дан. В. Муравлев, О. О. Сазонов,
И. М. Давлетбаева**СТРУКТУРА, СОСТАВ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ЦИГЛЕРА–НАТТА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА (ОБЗОР)***Ключевые слова: полипропилен; гетерогенные катализаторы Циглера–Натта; активные центры; механизм полимеризации; стереоспецифичность.*

Настоящая обзорная статья посвящена систематизации современных представлений о структуре, составе и механизме действия гетерогенных катализаторов Циглера–Натта, применяемых в процессах полимеризации пропилена. Целью обзора является обобщение и анализ литературных данных, касающихся взаимосвязи между строением многокомпонентной каталитической системы и формированием активных центров, определяющих активность и стереоспецифичность процесса. В работе последовательно рассмотрены структурные особенности полипропилена и их связь с условиями координационно-анионной полимеризации пропилен. Основное внимание уделено каталитической системе включающей нанесённый на хлорид магния тетрахлорид титана, триэтилалюминий, внутренние (ID) и внешние (ED) электронодоноры ($TiCl_4/ID/MgCl_2+AlR_3/ED$). Рассмотрены функции носителя, природа титановых прекурсоров и роль алюминийорганического сокатализатора на стадиях активации и роста цепи. Систематизированы данные о кристаллографических модификациях $MgCl_2$, типах поверхностных граней и дефектов, а также их влиянии на адсорбцию и стабилизацию титановых соединений. Проанализированы современные модели взаимодействия $TiCl_4$ с поверхностью $MgCl_2$ и обсуждены дискуссионные вопросы, связанные с формированием и распределением стереоспецифичных активных центров. Отдельный раздел посвящён роли оснований Льюиса как структурного элемента каталитической системы, их типам координации на поверхности $MgCl_2$ и влиянию на формирование активных центров. Отличительной особенностью данного обзора является акцент на фундаментальных аспектах строения и функционирования гетерогенных катализаторов Циглера–Натта без рассмотрения специфических факторов регулирования свойств полипропилена, таких как влияние внешних электронных доноров. В отличие от большинства существующих обзоров, ориентированных преимущественно на кинетику процесса и модификацию каталитических систем, в настоящей работе систематизация выполнена с позиций структурной организации катализатора и механизма формирования активных центров.

Dm. V. Muravlev, Dan. V. Muravlev, O. O. Sazonov,
I. M. Davletbaeva**STRUCTURE, COMPOSITION, AND MECHANISM OF ACTION OF HETEROGENEOUS
ZIEGLER–NATTA CATALYSTS IN PROPYLENE POLYMERIZATION (REVIEW)***Keywords: polypropylene; heterogeneous Ziegler–Natta catalysts; active sites; polymerization mechanism; stereospecificity.*

This review article is devoted to the systematization of current concepts related to the structure, composition, and mechanism of action of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts applied in propylene polymerization processes. The objective of the review is to summarize and analyze literature data concerning the relationship between the structure of multicomponent catalytic systems and the formation of active sites that determine the activity and stereospecificity of the process. The structural features of polypropylene and their relationship with the conditions of coordination–anionic propylene polymerization are consistently considered. Particular attention is paid to catalytic systems of the titanium tetrachloride, triethylaluminum, internal (ID) and external (ED) electron donors supported on magnesium chloride ($TiCl_4/ID/MgCl_2 + AlR_3/ED$) type. The functions of the support, the chemical nature of titanium precursors, and the role of organoaluminum cocatalysts at the stages of catalyst activation and chain growth are discussed. Data on the crystallographic modifications of $MgCl_2$, the types of surface facets and defects, as well as their influence on the adsorption and stabilization of titanium species, are systematized. Contemporary models describing the interaction of $TiCl_4$ with the $MgCl_2$ surface are analyzed, and controversial issues related to the formation and distribution of stereospecific active sites are discussed. A separate section is devoted to the role of Lewis bases as a structural element of the catalytic system, their coordination modes on the $MgCl_2$ surface, and their influence on active site formation. A distinguishing feature of this review is its focus on the fundamental aspects of the structure and functioning of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts without considering specific factors governing polypropylene property control, such as the influence of external electron donors. In contrast to most existing reviews, which are primarily oriented toward polymerization kinetics and catalyst modification, the present work provides a systematization based on the structural organization of the catalyst and the mechanisms of active site formation.

Введение

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее широко производимых и потребляемых

полиолефинов в мире. Его промышленная значимость обусловлена сочетанием низкой плотности, высокой химической

стойкости, удовлетворительных механических свойств и технологичности переработки. Эксплуатационные характеристики полипропилена в значительной степени определяются его микроструктурой — прежде всего стереорегулярностью и молекулярно-массовыми характеристиками, формирование которых происходит на стадии координационно-анионной полимеризации пропилена [1-3,5].

Ключевую роль в промышленном синтезе изотактического полипропилена играют гетерогенные катализаторы Циглера–Натта на основе титансодержащих соединений, иммобилизованных на магнийсодержащих носителях. Эти системы представляют собой многокомпонентные комплексы, включающие носитель $MgCl_2$, титановые прекурсоры ($TiCl_4$), алюминийорганические сокатализаторы (AlR_3) и электронодонорные соединения. Высокая активность и стереоспецифичность таких катализаторов обусловлены сложным взаимодействием их структурных элементов и формированием различных типов активных центров на поверхности носителя.

Несмотря на многолетние исследования, вопросы природы активных центров, механизмов их образования, а также роли отдельных компонентов каталитической системы в формировании стереоспецифичности остаются предметом научной дискуссии. Современные экспериментальные методы, включая спектроскопические исследования и высокопроизводительные подходы, в сочетании с квантово-химическим моделированием (DFT), позволили существенно продвинуться в понимании механизмов адсорбции $TiCl_4$ на поверхности $MgCl_2$, процессов активации титана, взаимодействия с донорами и стадий координационно-анионной полимеризации по механизму Коссе–Арлмана [2-4,6].

В литературе накоплен значительный объём данных о кристаллографических модификациях $MgCl_2$, типах поверхностных граней и дефектов, способах координации титановых соединений и оснований Льюиса, а также о механизмах активации катализатора алюминийорганическими соединениями. Однако эти сведения часто представлены фрагментарно и ориентированы преимущественно на прикладные аспекты модификации каталитических систем.

В связи с этим актуальной задачей является систематизация современных представлений о структурной организации гетерогенных катализаторов Циглера–Натта и механизмах формирования активных центров, определяющих активность и стереоспецифичность полимеризации пропилена.

Целью настоящей обзорной работы является анализ и обобщение литературных данных о структуре, составе и механизме действия гетерогенных катализаторов Циглера–Натта в полимеризации пропилена с акцентом на природу активных центров и их роль в формировании микроструктуры полимера.

В работе последовательно рассматриваются структурные особенности полипропилена и механизм его координационно-анионной полимеризации, строение носителя $MgCl_2$, взаимодействие $TiCl_4$ с его поверхностью, роль алюминийорганических сокатализаторов и оснований Льюиса в формировании каталитически активных частиц, а также современные модели активных центров.

1 Каталитические системы для полимеризации пропилена

На сегодняшний день ключевую роль в промышленном синтезе изотактического полипропилена играют гетерогенные катализаторы Циглера–Натта на основе соединений титана, иммобилизованных на магнийсодержащих носителях. Высокая активность и стереоспецифичность данных каталитических систем обусловлены совокупным влиянием химического состава и морфологии катализатора, природы сокатализатора, а также присутствием доноров электронов.

Типичная каталитическая система Циглера–Натта включает четыре основных компонента:

- 1) хлорид магния ($MgCl_2$), выполняющий функцию носителя;
- 2) тетрахлорид титана ($TiCl_4$), являющийся предшественником активных центров;
- 3) алюминийалкилы AlR_3 (где R — алкильная группа), выступающее в роли сокатализатора и активатора;
- 4) основания Льюиса, обозначаемые также как доноры электронов.

В зависимости от способа введения в систему доноры электронов подразделяются на внутренние (ID) и внешние (ED). Внутренние доноры вводятся на стадии приготовления катализатора и координируются на поверхности носителя; к данной группе относятся, в частности, этилбензоат, фталаты, диэфиры, сукцинаты, глутараты, малеаты, малонаты, кетоэфиры, имины и тетрагидрофуран. Внешние доноры добавляются в каталитическую систему во время или после стадии алкилирования титана и предназначены для поддержания высокой стереоспецифичности катализатора непосредственно в процессе полимеризации; наиболее распространёнными представителями данной группы являются алкоксисилановые соединения [7–9].

В обобщённом виде каталитическая система полимеризации пропилена может быть представлена как $TiCl_4/ID/MgCl_2 + AlR_3/ED$. Доноры электронов играют ключевую роль в формировании стереоспецифичности титано-магниевых катализаторов, поскольку их действие связано с селективным блокированием нестереоспецифичных активных центров, их преобразованием в стереоспецифичные, а также с увеличением константы скорости роста цепи на стереоспецифичных центрах [7–9].

Носитель $MgCl_2$, как правило, формирует неупорядоченную аморфно-кристаллическую структуру, на различных боковых срезах поверхности которой координируются $TiCl_4$ и внутренний донор.

Сокатализатор AlR_3 активирует неактивные титановые центры за счёт переноса алкильной группы с атома алюминия на атом титана, что приводит к образованию алкилированного активного центра вида $Ti-R$. Наряду с функцией активации катализатора, алкилалюминиевые соединения способны взаимодействовать с донорными компонентами, что в ряде случаев может сопровождаться частичным разложением доноров. Дальнейший рост полимерной цепи осуществляется посредством координационно-анионного механизма Коссе–Арлмана, при котором молекула пропилена встраивается в связь $Ti-R$ с последующим последовательным удлинением углеродной цепи за счёт повторяющихся стадий координации и вставки мономера (рис. 1) [11].

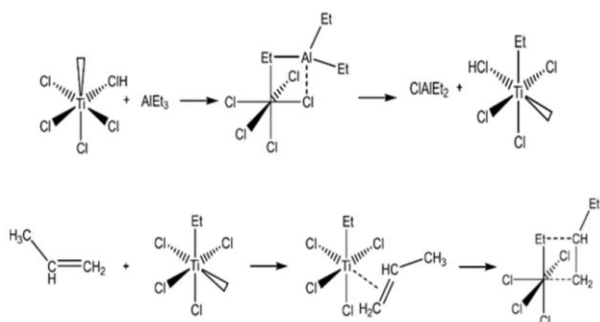


Рис. 1 – Механизм полимеризации Коссе – Арлмана

Fig. 2 - Mechanism of polymerization Kosse-Arlmana

Помимо стадий роста полимерной цепи, в каталитических системах Циглера–Натта протекает ряд параллельных процессов, приводящих к прекращению роста макромолекулы и обозначаемых как процессы обрыва цепи. К основным механизмам обрыва относятся реакция с водородом, перенос цепи на мономер, перенос β -водорода от растущей цепи к центральному иону титана, а также перенос цепи на алуминийалкилы [10].

Начиная с 1980-х годов значительное внимание было уделено изучению влияния доноров электронов на активность и стереоселективность катализаторов Циглера–Натта. Было установлено, что доноры воздействуют не только на стереоспецифичность формирования полимерной цепи, но и на вероятность протекания процессов обрыва цепи. В результате систематических исследований были разработаны несколько промышленно значимых семейств доноров электронов, которые условно классифицируются по поколениям в зависимости от их химического строения и каталитических характеристик. Переход к донорам последующих поколений сопровождался существенным повышением активности каталитических систем и улучшением их стереоселективности [10].

За последние два десятилетия существенный вклад в понимание механизмов работы катализаторов Циглера–Натта был внесён методами молекулярного моделирования [11-13], прежде всего расчётами в рамках теории функционала плотности (ТФП). Эти методы позволили получить детальные представления об электронной и пространственной структуре

активных центров и о взаимодействии отдельных компонентов каталитической системы [1,8,14]. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными подробно рассмотрено в работах Таниике и соавторов [15].

С использованием методов ТФП исследовано взаимодействие компонентов систем $MgCl_2/TiCl_4/ID+AlR_3/ED$, в частности процессы адсорбции соединений титана и доноров электронов на поверхности $MgCl_2$. Молекулярное моделирование позволило предложить различные варианты координации титана и доноров на характерных участках поверхности $MgCl_2$ и объяснить влияние их строения на стереоспецифичность и кинетику полимеризации, что затруднительно установить исключительно экспериментальными методами.

2 Носитель $MgCl_2$ - структура и свойства

Открытие хлорида магния в качестве носителя в катализаторах Циглера–Натта существенно повысило эффективность полимеризации олефинов. Несмотря на то, что в качестве носителей ранее использовались SiO_2 , $Mg(OH)_2$ и Al_2O_3 , именно $MgCl_2$ в настоящее время является наиболее эффективным и широко применяемым материалом. Его преимущество связано с формированием развитой поверхности, обеспечивающей высокую плотность адсорбции соединений титана и донорных молекул, что приводит к увеличению активности и стереоселективности каталитической системы [1,8,16].

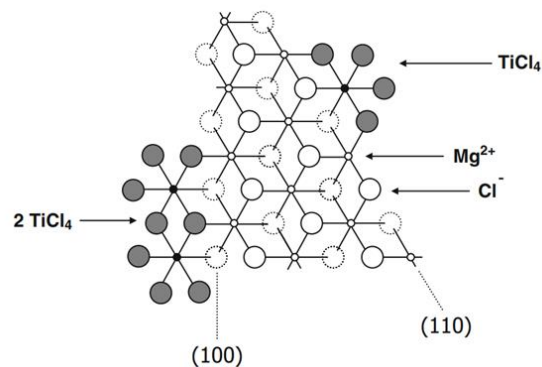


Рис. 2 – Структура поверхности $MgCl_2$ с $TiCl_4$

Fig. 2 – The structure of the $MgCl_2$ surface with $TiCl_4$

Было показано, что $MgCl_2$ обладает выраженным структурным сходством с $TiCl_3$, в частности за счёт близости ионных радиусов Mg^{2+} и Ti^{4+} , что позволяет рассматривать $MgCl_2$ как «псевдо- $TiCl_3$ ». В процессе приготовления катализатора активированная поверхность $MgCl_2$ формирует боковые грани, на которых осуществляется координация соединений титана и доноров электронов (рис. 2) [8,17,18].

Несмотря на то, что в синтезе катализаторов Циглера–Натта рассматривались и другие магниесодержащие носители, совокупность структурных и поверхностных характеристик $MgCl_2$ делает его наиболее эффективной основой для каталитических систем полимеризации олефинов.

3 Взаимодействие $TiCl_4$ с поверхностью $MgCl_2$

Вопрос адсорбции $TiCl_4$ на различных боковых срезах поверхности $MgCl_2$ остаётся дискуссионным и до настоящего времени не имеет однозначного решения. В литературе представлены противоречивые данные относительно того, какие кристаллографические грани $MgCl_2$ играют определяющую роль в формировании стереоспецифичных активных центров [21].

Ряд исследований указывает на преимущественную адсорбцию $TiCl_4$ на боковых срезах $MgCl_2$ типа (110). В частности, Бузико и соавторы [22] показали, что связывание комплекса $TiCl_4$ с поверхностью (110) является энергетически более предпочтительным по сравнению с поверхностью (104). Эти выводы были подтверждены Брамбриллом и соавторами [23] с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, которые установили образование стабильных октаэдрических комплексов титана при взаимодействии $TiCl_4$ с $MgCl_2$ (110) [8-10].

В то же время на протяжении длительного времени в литературе доминировала точка зрения, согласно которой ключевую роль в стереоселективных катализаторах играет поверхность $MgCl_2$ (104). В дальнейшем Кавальо и соавторы [24] уточнили данное представление, показав, что сильная адсорбция $TiCl_4$ может происходить на ступенчатых дефектах поверхности (104), несмотря на её более высокую термодинамическую стабильность.

Более поздние исследования Гроппо и сотрудники [25] расширили представления о возможных участках координации титана, продемонстрировав, что помимо поверхности (110) $TiCl_4$ способен связываться также с боковыми срезами $MgCl_2$ типа (015), причём такие центры ранее практически не рассматривались.

Дополнительно Линнолати и соавторы [21] указали на полядерный характер координации $TiCl_4$ на поверхности $MgCl_2$, отметив, что образование полядерных титановых комплексов может играть более значимую роль в формировании активных центров, чем предполагалось в более ранних моделях.

4 Роль основания Льюиса и его взаимодействие с поверхностью $MgCl_2$

Начиная с 1980-х годов электронодонорные соединения (основания Льюиса) стали неотъемлемым компонентом каталитических систем Циглера–Натта. Общепринято, что доноры располагаются вблизи титановых активных центров на поверхности $MgCl_2$ и оказывают существенное влияние на активность катализатора, его регио- и стереоселективность, а также на реакции переноса цепи, включая взаимодействие с водородом.

Функции доноров в каталитической системе зависят от способа их введения и подразделяются на роли внутренних и внешних доноров. Внутренние

доноры, вводимые на стадии приготовления катализатора, выполняют несколько ключевых функций: стабилизируют поверхность $MgCl_2$, предотвращают агрегацию частиц носителя в процессе механической обработки, способствуют увеличению доли изоспецифичных активных центров. Внешние доноры, добавляемые на стадии активации или непосредственно в процессе полимеризации, в основном отвечают за повышение стереоспецифичности за счёт превращения менее изоспецифичных центров в более изоспецифичные, замещая внутренние доноры [8-10,26].

В системах Циглера–Натта были исследованы различные классы кислородсодержащих доноров. Их координация с поверхностью $MgCl_2$ может реализовываться в нескольких режимах (рис. 3): монокоординация (координация одного атома кислорода с Mg^{2+}), хелатном (координация двух атомов кислорода с одним атомом магния), мостиковом (координация с двумя атомами магния в одном слое) и *zip*-координации, при которой донор связывает атомы магния в соседних слоях $MgCl_2$ [8,12,27].

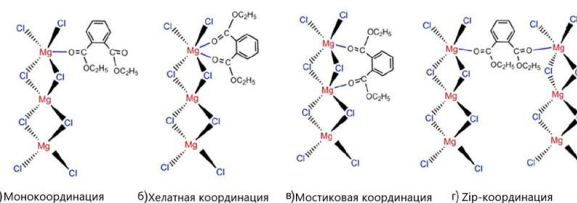


Рис. 3 – Способы координации фталатного донора на поверхности $MgCl_2$

Fig. 3 - Methods of phthalate donor coordination on the $MgCl_2$ surface

Первое промышленно значимое внедрение доноров в катализаторы Циглера–Натта на носителе $MgCl_2$ было реализовано в совместных разработках компаний Montedison и Mitsui с целью повышения стереоспецифичности. Введение этилбензоата совместно с $TiCl_4$ на поверхность $MgCl_2$ привело к заметному росту активности и изотактичности катализатора, что положило начало катализаторам третьего поколения ($TiCl_4/ID/MgCl_2$). В этих системах этилбензоат рассматривался как внутренний донор, тогда как его пара-замещённые аналоги использовались в качестве внешних доноров. Несмотря на значительный прогресс, вопрос о характере координации этилбензоата на поверхности $MgCl_2$ остаётся дискуссионным: экспериментальные данные ЯМР указывают на бидентатное связывание, тогда как расчёты показывают термодинамическое преимущество монодентатной координации [8,12,28-29].

Дальнейшее развитие донорных систем привело к созданию катализаторов четвёртого поколения, в которых фталат использовался как внутренний донор, а алкоксисилан — как внешний. Такие системы характеризовались повышенной стереоспецифичностью и стабильностью носителя, в том числе за счёт *zip*-координации фталатных доноров. При этом было показано, что фталаты

способны координироваться как с поверхностями $MgCl_2$ типа (110), так и (104), тогда как диэфиры преимущественно взаимодействуют с боковыми срезами (110). В связи с ограничениями на применение фталатов в рамках REACH в последние годы активно ведётся поиск альтернативных, не содержащих фталат, доноров [1,8,30,31].

Следующим этапом развития стали катализаторы пятого поколения, в которых диэфиры применялись в качестве внутренних доноров без необходимости использования внешних доноров. Эти доноры характеризуются более прочным связыванием с поверхностью $MgCl_2$ по сравнению с этилбензоатом и фталатами и не удаляются при взаимодействии с алкилалюминиевыми соединениями. В результате такие системы демонстрируют высокую активность, повышенную изотактичность, узкое молекулярно-массовое распределение и контролируемую реакцию с водородом. Тем не менее, область применения катализаторов пятого поколения остаётся ограниченной (таблица 1) [8].

Таблица 1 – Основные классы внутренних доноров

Table 1 – Main classes of internal donors

Внутренний донор	Активность, 10^3 кг ПП/г Ti.	Ксилол растворимая фракция (XS), %	ММР ($\frac{M_w}{M_n}$)
Бензоаты	0,5-0,8	3-5	6-9
Фталаты	1-2	1-5	6-8
Диэфиры	>2	2-5	4-6

В дальнейшем были предложены новые классы доноров, включая малонаты, замещённые глутараты, малеаты и β -кетозфиры, ориентированные на достижение высокой активности и стереоселективности. Показано, что основность донорного соединения играет ключевую роль в его адсорбции на поверхности $MgCl_2$ и в формировании стереоспецифичных центров. Слабоосновные доноры, такие как бензоаты и фталаты, могут частично замещаться более основными соединениями, в частности алкоксисиланами [1].

5 Роль сокатализаторов в катализаторах Циглера-Натта

Основная функция сокатализатора в системах Циглера-Натта, как правило алкилалюминиевых соединений AlR_3 (где R — алкильная группа), заключается в превращении титансодержащего прекатализатора $TiCl_4$, находящегося в степени окисления +4, в каталитически активный центр. В результате взаимодействия с AlR_3 формируются алкилированные титановые соединения, такие как $Ti(III)Cl_3R$, способные инициировать рост полимерной цепи. Механизм активации катализатора является предметом интенсивных исследований и подробно обсуждается в литературе [8,32–34].

Общепринято, что активация катализатора протекает по двухстадийной схеме. На первой стадии

происходит восстановление титана из состояния $Ti(IV)$ до $Ti(III)$, что было подтверждено экспериментальными исследованиями [34]. На второй стадии восстановленный центр титана подвергается алкилированию, в результате чего образуется активный $Ti-C$ -связанный вид. Хотя в отдельных работах сообщалось о возможности обратной последовательности стадий, в большинстве исследований показано, что восстановление титана предшествует его алкилированию [35].

Для более глубокого понимания механизма активации катализатора были проведены многочисленные вычислительные исследования. Так, Захаров и соавторы [36] в 2009 году показали возможность образования переходных состояний с участием комплекса титана и триэтилалюминия, приводящих к формированию связи $Ti-C$. В дальнейшем Бахри-Лале и соавторы [32] предложили более детализированный механизм активации с участием AlR_3 , включающий два последовательных этапа: разрыв связи $Ti-Cl$ и стадию трансалкилирования, на которой происходит перенос алкильной группы с алюминиевого фрагмента на атом титана (рис. 4).

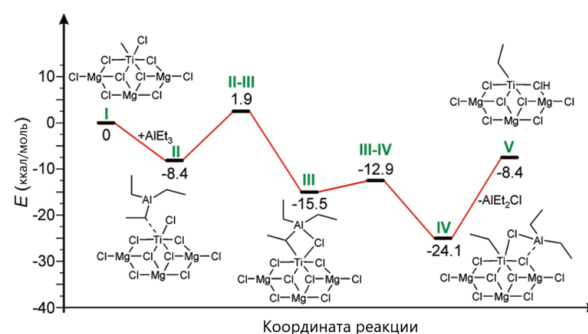


Рис. 4 – Энергетический профиль механизма трансалкилирования

Fig. 4 – Energy profile of the transalkylation mechanism

Позднее Кумават и соавторы [37] исследовали влияние различных внутренних доноров на процесс активации катализатора, рассматривая ситуации, в которых донор координирован на поверхности $MgCl_2$ в непосредственной близости от центра титана. В работе были проанализированы основные классы промышленно значимых внутренних доноров, включая бензоаты, фталаты, диэфиры и силиловые эфиры. Было установлено, что доноры семейств бензоатов и диэфиров способствуют более эффективной активации катализатора, тогда как для фталатных и силиловых доноров наблюдается индукционный период до начала процесса активации. Кроме того, показано, что стадия трансалкилирования является лимитирующей стадией активации катализатора [8].

6 Взаимодействие сокатализатора с донорами

Помимо участия в активации титансодержащих центров, алкилалюминиевые соединения (AlR_3)

способны взаимодействовать с электронодонорными соединениями, присутствующими в каталитических системах Циглера–Натта. Данные взаимодействия могут оказывать существенное влияние на стабильность доноров и, как следствие, на каталитические характеристики системы.

Одни из первых экспериментальных свидетельств такого взаимодействия были получены в начале 1980-х годов. С использованием газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией Чен и соавторы [38] показали, что алюминийорганические соединения способны вступать в реакцию с эфирными донорами, приводя к их химическому разложению. В качестве продуктов этих побочных реакций были идентифицированы соединения карбонильного типа, в частности кетоны и альдегиды, что указывает на деструкцию эфирной функциональной группы.

Позднее механистические аспекты данных процессов были детально исследованы с применением квантово-химических методов. Кумават и соавторы [39] проанализировали взаимодействие эфирных доноров как с димерной формой алкилалюминия Al_2Et_6 , так и с алкилированными титановыми соединениями $TiCl_2Et$, иммобилизованными на поверхности $MgCl_2$. Было показано, что разложение доноров может протекать с образованием альдегидных и кетонных продуктов. В рамках этих исследований рассматривались различные классы доноров, включая этилбензоат и его пара-замещённые производные, алифатические эфиры, а также силиловые эфиры. Кроме того, было установлено, что целенаправленная модификация структуры силиловых доноров, в частности варьирование алкильных заместителей при атоме кремния, позволяет повысить устойчивость донора к взаимодействию с AlR_3 . В целом результаты указывают на необходимость оптимального баланса между электронными и стерическими характеристиками донорной молекулы для минимизации её разложения [8, 39].

В последующих работах также было показано, что характер взаимодействия доноров с сокатализатором существенно зависит от природы донорного соединения. Так, Чипулло и соавторы [40] сообщили о различиях в поведении этилбензоата, дибutilфталата и диэтил-2,3-диизобутилсукцината при их взаимодействии с AlR_3 . Дополнительно было установлено, что $AlEt_3$ способен взаимодействовать не только с донорными молекулами в объёме системы, но и с донорами, координированными на поверхности $MgCl_2$, приводя к десорбции слабо связанных доноров с поверхности носителя [37].

Существенные различия в устойчивости доноров к воздействию сокатализатора объясняются их способом координации с поверхностью $MgCl_2$. Известно, что диэфирные доноры прочно связываются преимущественно с боковыми срезами $MgCl_2$ типа (110), тогда как их взаимодействие с поверхностями типа (100) значительно менее выражено. В результате диэфиры демонстрируют выраженное стереорегулирующее действие в

полимеризации олефинов и сохраняют высокую изоспецифичность даже при отсутствии внешнего донора, поскольку не удаляются с поверхности $MgCl_2$ в присутствии AlR_3 . Напротив, такие доноры, как этилбензоат и дибutilфталат, характеризующиеся более слабой координацией с поверхностью носителя, частично или полностью замещаются в ходе взаимодействия с алкилалюминиевыми соединениями, что приводит к снижению их стереорегулирующего эффекта [41, 42].

7 Активные центры катализаторов Циглера–Натта и встраивание пропилена

Согласно данным многочисленных экспериментальных исследований [8, 43, 44, 45], после взаимодействия прекатализатора $TiCl_4$ с сокатализатором AlR_3 атомы титана в системе Циглера–Натта могут присутствовать в нескольких степенях окисления, включая +4, +3 и +2. При этом показано, что каталитически активные частицы титана в большинстве случаев находятся в степенях окисления +3 и +2. Установлено, что центры титана в состоянии $Ti(III)$ способны катализировать полимеризацию как этилена, так и пропилена, тогда как титан в степени окисления +2 проявляет активность преимущественно в полимеризации этилена и практически не участвует в полимеризации пропилена [45].

В рамках данной работы и в соответствии с литературными данными предполагается, что активные центры катализаторов Циглера–Натта содержат титан преимущественно в степени окисления +3 [8]. Структурное разнообразие активных центров обусловлено различиями в способе координации титана с поверхностью носителя $MgCl_2$ и локальной координационной средой атомов магния и хлора.

На поверхности $MgCl_2$ выделяют несколько типов активных центров (рис. 9). Наиболее известным является так называемый центр Коррадини, в котором атом титана координирован к четырехкоординированному атому магния на боковом срезе $MgCl_2$ типа (110) через два мостиковых и два поверхностных атома хлора. В результате титан оказывается пятикоординированным и имеет только одну свободную координационную позицию, доступную для координации молекулы мономера или электронного донора.

Помимо центра Коррадини, на поверхности $MgCl_2$ существуют так называемые краевые и наклонные активные центры. В краевых центрах атом титана связан с поверхностью (110) через два мостиковых атома хлора, координированных с одним атомом магния, а также через один поверхностный атом хлора. Наклонные центры формируются на пятикоординированных участках поверхности $MgCl_2$, соответствующих боковым срезам (104) и (100), где титан координируется через два мостиковых и один поверхностный атом хлора. В отличие от центра Коррадини, краевые и наклонные центры являются четырехкоординированными и

обладают двумя свободными координационными позициями, что позволяет одновременно координировать мономер и электронный донор [1-8].

В рамках каталитических систем Циглера–Натта также был выполнен ряд исследований [12, 34, 39, 56, 57], направленных на анализ регио- и стереоселективности титановых катализаторов в реакции полимеризации пропилена. В отличие от этилена, мономер пропилен содержит метильный заместитель при двойной связи, что приводит к появлению нескольких неэквивалентных способов его координации к активному центру титана. В результате при взаимодействии с каталитическим центром пропилен проявляет прохиральное поведение, поскольку ориентация метильной группы относительно координационной сферы титана определяет стереохимию последующего встраивания. В зависимости от ориентации метильной группы возможны режимы координации 1,2-*si*, 1,2-*re*, 2,1-*si* и 2,1-*re*.

В процессе полимеризации пропилен геометрия активного центра титана играет определяющую роль в формировании стереохимии растущей полимерной цепи. Координационное окружение титана на поверхности $MgCl_2$ является асимметричным, вследствие чего активный центр можно рассматривать как хиральный. Такая хиральность центра обычно описывается в терминах Δ - или Λ -конфигурации, при этом в большинстве теоретических исследований используется Λ -форма как модельная [8, 14, 50, 58].

Асимметричность активного центра приводит к тому, что молекула пропилен, содержащая метильный заместитель, может координироваться к титану несколькими неэквивалентными способами. Различная ориентация метильной группы относительно координационной сферы титана определяет регио- и стереохимический путь встраивания мономера в растущую цепь. Для формального описания стереохимии конца цепи используются обозначения *re/si* и правила Кана–Ингольда–Прелога (CIP), позволяющие определить конфигурацию образующихся звеньев полимера (рис. 12) [59].

При полимеризации пропилен в зависимости от стереохимической последовательности третичных атомов углерода в основной цепи могут формироваться различные типы стереорегулярной микроструктуры полимера. Характер расположения заместителей при третичном атоме углерода в каждом звене цепи описывается конфигурациями R и S [56].

Как показано на рисунке 5, различная последовательность конфигураций R и S приводит к образованию трёх основных типов полипропилена. В случае изотактического полимера конфигурация третичного атома углерода остаётся одинаковой по всей длине цепи (все звенья имеют либо R-, либо S-конфигурацию). Для синдиотактического полимера характерно регулярное чередование конфигураций R и S вдоль макромолекулы. В атактическом полимере конфигурация третичного атома углерода распределена случайным образом, без какой-либо регулярности.

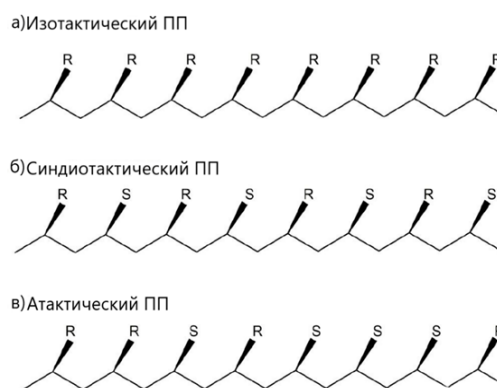


Рис. 5 – Различная конфигурация полипропилена, зависящая от третичного атома углерода в полимере

Fig. 5 – Different configurations of polypropylene, depending on the tertiary carbon atom in the polymer

Формирование того или иного типа микроструктуры определяется природой используемой каталитической системы. В частности, изотактический полипропилен получают при использовании гетерогенных катализаторов Циглера–Натта на основе систем $TiCl_4/ID/MgCl_2+AlR_3/ED$. Для таких катализаторов характерна высокая стереоспецифичность, в результате чего доля *m*-диад (двух последовательно ориентированных мономерных звеньев) в изотактическом полипропилене может превышать 99% [3,4,8]. Гетерогенные каталитические системы, как правило, обеспечивают лишь ограниченное образование синдиотактического полипропилена. Существенное увеличение доли синдиотактической структуры возможно при использовании гомогенных катализаторов на основе ванадия, для которых содержание *r*-диад в синдиотактическом полимере может достигать порядка 85% [8].

В процессе полимеризации пропилен важную роль играют как стереоселективность, так и региоселективность элементарных стадий встраивания мономера. Региоселективность определяется способом включения молекулы пропилен в растущую цепь и может реализовываться по механизму 1,2-встраивания (первичное встраивание) или 2,1-встраивания (вторичное встраивание). В первом случае образуется углеродная цепь, в которой с металлическим центром связан первичный атом углерода, тогда как при 2,1-встраивании связь осуществляется через вторичный атом углерода.

Гетерогенные катализаторы Циглера–Натта, а также металлоценовые катализаторы элементов 4-й группы, преимущественно направляют процесс по пути 1,2-встраивания. В противоположность этому гомогенные ванадиевые каталитические системы благоприятствуют 2,1-встраиванию при полимеризации олефинов. В присутствии водорода вторичное 2,1-встраивание на изоспецифичных активных центрах, как правило, приводит не к дальнейшему росту цепи, а к формированию макромолекул с изобутильным концевым

фрагментом. В отсутствие водорода данный путь может, напротив, способствовать продолжению роста цепи и образованию полимера с более высокой молекулярной массой.

Кроме того, было показано, что повышение давления водорода может приводить к увеличению степени изотактической стереорегулярности полипропилена [44]. В этой связи значительное число исследований посвящено полимеризации пропилена с использованием каталитических систем $MgCl_2/TiCl_4$ с фталатным внутренним донором в сочетании с алкилалюминиевым сокатализатором и внешним донором алкоксисиланом [1–8].

Каталитические системы Циглера–Натта состава $MgCl_2/TiCl_4$ с внутренним донором в сочетании с алкилалюминиевым сокатализатором и внешним донором широко применяются для получения материалов на основе полипропилена [2]. В последние годы Бузико и соавторы [56] выполнили систематическое и всестороннее исследование влияния состава каталитической системы на свойства полимера с использованием метода высокопроизводительного эксперимента (high-throughput experimentation, HTE). В рамках данного подхода была установлена взаимосвязь между составом катализатора и стереоселективностью полипропилена на основе трёхцентровой модели. В этой модели активные частицы рассматриваются как моноподные аддукты титана, то есть титановые центры, координированные с поверхностью $MgCl_2$ через один участок, что обеспечивает достаточную фиксацию центра при сохранении его высокой реакционной подвижности [56].

В этих исследованиях региоселективность процесса также была количественно оценена с использованием так называемой «реакции на водород», применяемой для характеристики поведения полипропилена в присутствии водорода. Анализ проводился для трёх промышленно значимых внутренних доноров — диалкилфталата, 1,3-диметоксипропана и диалкилсукцината — в сочетании с $AlEt_3$ и рядом внешних алкоксисилановых доноров. Полученные результаты показали, что модификация химической структуры донорных соединений на поверхности $MgCl_2$ оказывает лишь умеренное влияние на регио- и стереоселективность полимеризации, действуя преимущественно как тонкий модификатор поверхности катализатора [40].

После взаимодействия прекатализатора $TiCl_4$ с алкилалюминиевым сокатализатором формируется алкилированный титан $TiCl_3-R$ (где R соответствует растущей полимерной цепи), который часто обозначают как «спящее состояние» каталитического центра. На данном этапе молекула пропилен координируется к вакантной координационной позиции титана с образованием π -комплекса. Последующее миграционное встраивание мономера в связь $Ti-C$ протекает через четырёхчленное переходное состояние и приводит к регенерации того же спящего состояния, готового к следующему циклу роста цепи [61].

Характеристика спящего состояния каталитического центра тесно связана с реакцией системы с водородом, которая определяется количеством H_2 , необходимым для достижения заданной молекулярной массы полимера. Данный параметр имеет исключительно важное промышленное значение и широко используется для управления молекулярно-массовыми характеристиками полипропилена по сравнению с другими механизмами обрыва цепи [2,8,12,53,61].

На основе анализа свойств получаемых полимеров были рассмотрены две каталитические системы, демонстрирующие различное поведение в отношении 2,1-встраивания при полимеризации пропилен: $MgCl_2/TiCl_4$ /диэфир + AlR_3 и $MgCl_2/TiCl_4$ /диизобутилфталат + $AlEt_3$ /алкоксисилан [61,63]. Для системы на основе диэфира характерно формирование относительно однородных активных центров, что приводит к узкому молекулярно-массовому распределению полипропилена и более выраженному 2,1-встраиванию на активных центрах. В противоположность этому, в системе с диизобутилфталатным внутренним донором и алкоксисиланом изоспецифичные активные центры в меньшей степени участвуют в 2,1-встраивании и, как следствие, демонстрируют пониженную чувствительность к переносу цепи на водород [61].

Выводы

В настоящем обзоре систематизированы современные представления о структуре, составе и механизме действия гетерогенных катализаторов Циглера–Натта в полимеризации пропилен. Показано, что каталитическая система типа $TiCl_4/ID/MgCl_2 + AlR_3/ED$ представляет собой сложноорганизованный многокомпонентный комплекс, в котором структурные характеристики носителя, способ координации титановых соединений и доноров электронов, а также механизм активации сокатализатором определяют формирование активных центров.

Проанализированы данные о кристаллографических особенностях $MgCl_2$, типах поверхностных граней и дефектов, а также их роли в адсорбции и стабилизации титановых видов. Показано, что природа координационной среды титана на поверхности носителя определяет геометрию активного центра и его стереоспецифичность.

Рассмотрены механизмы активации прекатализатора алкилалюминиевыми соединениями, включая стадии восстановления и трансалкилирования титана, а также современные представления о «спящем состоянии» каталитического центра. Подчёркнута роль электронодонорных соединений как структурного элемента каталитической системы, влияющего на распределение и свойства активных центров.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что стереоспецифичность полимеризации пропилен определяется асимметрией

координационной сферы титана и реализуется в рамках координационно-вставочного механизма Коссе–Арлмана. Формирование изотактической микроструктуры обусловлено хиральностью активных центров и их способностью селективно направлять встраивание пропилена.

Таким образом, повышение эффективности и управляемости процессов полимеризации пропилена связано прежде всего с контролем структурной организации каталитической системы и природы активных центров, а не только с модификацией отдельных компонентов. Систематизация фундаментальных аспектов строения и функционирования катализаторов Циглера–Натта создаёт основу для дальнейшего целенаправленного развития каталитических систем нового поколения.

Литература

1. B.R. Paghadar, J.B. Sainani, S.K. Menon, *J. Polym. Res.*, 28, 402 (2021). DOI: 10.1007/s10965-021-02737-1.
2. А.А. Ляпков, *Современные химические технологии: производство полиолефинов Изд-во ТПУ*, (Томск, 2020). 180 с.
3. Hossain, M.T., Shahid, M.A., Mahmud, N. et al. Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano* 19, 2 (2024).
4. Suljovrujic E, Milicevic D, Djordjevic K, Rogic Miladinovic Z, Stamboliev G, Galovic. *Polymers*. 2025;
5. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Chim. Ind. (Milan)*, 39, 275–282 (1957).
6. Parvez Khan, Mohd. Nasir Khan, Naseem A. Khan, *Materials Today: Proceedings*, Part 5 (2023).
7. Zheng W. P. *Chinese Journal of Polymer Science*. – (2021) – Т. 39. – №. 1. – С. 70-80.
8. B. Li, H. Li, H. Hu, Y. Zhou, G. Mao, S. Xin, *Polymers*, 16, 19, 2687 (2024). DOI: 10.3390/polym16192687.
9. J. Kumawat, V.K. Gupta, *Polym. Chem.*, 11, 38, 6107–6128 (2020). DOI: 10.1039/D0PY00722A.
10. T. Taniike, M. Terano, *J. Phys. Chem. C*, 116, 1, 1027–1033 (2012). DOI: 10.1021/jp2097789.
11. J.C.W. Chien, J.-C. Wu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 20, 2445–2460 (1982). DOI: 10.1002/pol.1982.170200913.
12. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysis*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
13. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Reactions*, 5, 4, 753–764 (2024). DOI: 10.3390/reactions5040037.
14. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Int. J. Quantum Chem.*, 124, 17, e27462 (2024). DOI: 10.1002/qua.27462.
15. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.
16. T. Taniike, M. Terano, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 4, 182–190 (2018). DOI: 10.1627/jpi.61.182.
17. Jelena Zarupski, Alessandro Piovano, Matteo Signorile, Alessia Amodio, Luca Olivi, Coen Hendriksen, Nicolaas H. Friederichs, Elena Groppo, *Journal of Catalysis*, Volume 424, (2023).
18. Alessandro Piovano, Matteo Signorile, Luca Braglia, Piero Torelli, Andrea Martini, Toru Wada, Gentoku Takasao, Toshiaki Taniike, and Elena Groppo *ACS Catalysis* (2021).
19. Bukatov G.D., Sergeev S.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A. *Kataliz v promyshlennosti*. (2011).
20. Matsko, M.; Zakharov, V. *Polymers* 2023,
21. Barabanov, Artem A. *Journal of Catalysis* (2021).
22. P. Zorve, M. Linnolahti, *ACS Omega*, 3, 8, 9921–9928 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b01234.
23. C. Ehm, R. Cipullo, P.H.M. Budzelaar, V. Busico, *Dalton Trans.*, 45, 6847–6855 (2016). DOI: 10.1039/c5dt04895h.
24. L. Brambilla, G. Zerbi, F. Piemontesi, S. Nascetti, G. Morini, *J. Phys. Chem. C*, 114, 26, 11475–11481 (2010). DOI: 10.1021/jp103101k.
25. R. Credendino, D. Liguori, Z. Fan, G. Morini, L. Cavallo, *ACS Catal.*, 5, 9, 5431–5435 (2015). DOI: 10.1021/acscatal.5b01326.
26. M. D'Amore, K.S. Thushara, A. Piovano, M. Causà, S. Bordiga, E. Groppo, *ACS Catal.*, 6, 9, 5786–5796 (2016). DOI: 10.1021/acscatal.6b00871.
27. K.S. Thushara, R. Mathew, T.G. Ajithkumar, P.R. Rajamohan, S. Bhaduri, C.S. Gopinath, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19, 8556–8559 (2009). DOI: 10.1021/jp901783n.
28. A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 40, 25, 9181–9189 (2007). DOI: 10.1021/ma071294c.
29. P. Sormunen, T. Hjertberg, E. Iiskola, *Makromol. Chem.*, 191, 11, 2663–2673 (1990). DOI: 10.1002/macp.1990.021911114.
30. T. Taniike, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 18–19, 1918–1922 (2007). DOI: 10.1002/marc.200700282.
31. Matsuoka, Hitoshi, *Macromolecular rapid communications* (2001): 326–328.
32. European Chemicals Agency (ECHA), Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation, Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH).
33. N. Bahri-Laleh, A. Correa, S. Mehdipour-Ataei, H. Arabi, M.N. Haghighi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 44, 4, 778–783 (2011). DOI: 10.1021/ma102649h.
34. Pilić, Branka, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2006): 357–372.
35. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 29, 5063–5076 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201402456.
36. M. Masoori, M. Nekoomanesh, S. Posada-Pérez, N. Bahri-Laleh, *J. Polym. Res.*, 29, 5, 197 (2022). DOI: 10.1007/s10965-022-03050-1.
37. Ø. Nirsén, E. Rytter, T.L. Lindström, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 7, 2, 103–107 (1986). DOI: 10.1002/marc.1986.030070208.
38. D.V. Stukalov, V.A. Zakharov, *J. Phys. Chem. C*, 113, 51, 21376–21382 (2009). DOI: 10.1021/jp907213p.
39. Chumachenko, N. N. *Applied Catalysis A: General* 469 (2014): 512–516.
40. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Organometallics*, 33, 17, 4357–4367 (2014). DOI: 10.1021/om5003566.
41. A. Vittoria, A. Meppelder, N. Friederichs, V. Busico, R. Cipullo, *J. Phys. Chem. C*, 124, 26, 14245–14252 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03264.
42. M. Kioka, N. Kashiwa, *J. Mol. Catal.*, 82, 1, 11–16 (1993). DOI: 10.1016/0304-5102(93)80019-3.
43. P. Sobota, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 28, 5–6, 493–510 (1989). DOI: 10.1080/03602558908049810.
44. V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules*, 30, 20, 6251–6263 (1997). DOI: 10.1021/ma9706429.
45. S.H. Kim, G.A. Somorjai, *Surface Science of Single-Site Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts* (Springer, Berlin, 2006). 150 c.
46. K. Soga, R. Ohnishi, T. Sano, *Polym. Bull.*, 7, 11–12, 547–552 (1982). DOI: 10.1007/BF00256085.
47. X. Shen, *Catal. Commun.*, 30, 66–69 (2013). DOI: 10.1016/j.catcom.2012.11.006.
48. A.G. Potapov, *Mol. Catal.*, 432, 155–159 (2017). DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.011.
49. A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 45, 9, 3695–3701 (2012). DOI: 10.1021/ma3005848.

50. P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.*, 37, 4, 231–241 (2004). DOI: 10.1021/ar030165n.
51. N. Bahri-Laleh, M. Nekoomanesh-Haghighi, S.A. Mirmohammadi, *J. Organomet. Chem.*, 719, 74–79 (2012).
52. J.C. Chadwick, J.J.R. Heere, O. Sudmeijer, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 14, 1846–1852 (2000). DOI: 10.1002/1521-3935(20000901)201:14<1846: AID-MACP1846>3.0.CO;2-Q.
53. Y.V. Kissin, in: *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, ed. by M.A. Spalding, A.M. Chatterjee (Wiley, Hoboken, 2017), pp. 25–60.
54. Y. Yu, Z. Fu, Z. Fan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 363–364, 134–139 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.001.
55. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.
56. A. Vittoria, A. Correa, R. Credendino, J.T.M. Pater, G. Morini, L. Cavallo, V. Busico, *ACS Catal.*, 7, 7, 4509–4518 (2017). DOI: 10.1021/acscatal.7b01179.
57. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845–6852 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
58. R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 4, 385–415 (1966). DOI: 10.1002/anie.196603851.
59. A. Matta, Y. Zheng, T. Taniike, M. Terano, *Appl. Catal. A: Gen.*, 554, 80–87 (2018). DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.031.
60. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Mingozi, E. Albizzati, O. Sudmeijer, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 8, 2501–2510 (1996). DOI: 10.1002/macp.1996.021970812.
61. J.C. Chadwick, *Macromol. Symp.*, 173, 1, 21–36 (2001). DOI: 10.1002/1521-3900(200108)173:1<21: AID-MASY21>3.0.CO;2-W.
62. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J.J.R. Heere, I. Mingozi, F. Testoni, *Macromolecules*, 37, 26, 9722–9727 (2004). DOI: 10.1021/ma0484342.
14. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Int. J. Quantum Chem.*, 124, 17, e27462 (2024). DOI: 10.1002/qua.27462.
15. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.
16. T. Taniike, M. Terano, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 4, 182–190 (2018). DOI: 10.1627/jpi.61.182.
17. Jelena Zarupski, Alessandro Piovano, Matteo Signorile, Alessia Amodio, Luca Olivi, Coen Hendriksen, Nicolaas H. Friederichs, Elena Groppo, *Journal of Catalysis*, Volume 424, (2023).
18. Alessandro Piovano, Matteo Signorile, Luca Braglia, Piero Torelli, Andrea Martini, Toru Wada, Gentoku Takasao, Toshiaki Taniike, and Elena Groppo *ACS Catalysis* (2021).
19. Bukatov G.D., Sergeev S.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A. *Kataliz v promyshlennosti*. (2011).
20. Matsko, M.; Zakharov, V. *Polymers* 2023,
21. Barabanov, Artem A. *Journal of Catalysis* (2021).
22. P. Zorve, M. Linnolahti, *ACS Omega*, 3, 8, 9921–9928 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b01234.
23. C. Ehm, R. Cipullo, P.H.M. Budzelaar, V. Busico, *Dalton Trans.*, 45, 6847–6855 (2016). DOI: 10.1039/c5dt04895h.
24. L. Brambilla, G. Zerbi, F. Piemontesi, S. Nascetti, G. Morini, *J. Phys. Chem. C*, 114, 26, 11475–11481 (2010). DOI: 10.1021/jp103101k.
25. R. Credendino, D. Liguori, Z. Fan, G. Morini, L. Cavallo, *ACS Catal.*, 5, 9, 5431–5435 (2015). DOI: 10.1021/acscatal.5b01326.
26. M. D'Amore, K.S. Thushara, A. Piovano, M. Causà, S. Bordiga, E. Groppo, *ACS Catal.*, 6, 9, 5786–5796 (2016). DOI: 10.1021/acscatal.6b00871.
27. K.S. Thushara, R. Mathew, T.G. Ajithkumar, P.R. Rajamohan, S. Bhaduri, C.S. Gopinath, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19, 8556–8559 (2009). DOI: 10.1021/jp901783n.
- A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 40, 25, 9181–9189 (2007). DOI: 10.1021/ma071294c.
28. P. Sormunen, T. Hjertberg, E. Iiskola, *Makromol. Chem.*, 191, 11, 2663–2673 (1990). DOI: 10.1002/macp.1990.021911114.
29. T. Taniike, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 18–19, 1918–1922 (2007). DOI: 10.1002/marc.200700282.
30. Matsuoka, Hitoshi, *Macromolecular rapid communications* (2001): 326–328.
31. European Chemicals Agency (ECHA), Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation, Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH).
32. N. Bahri-Laleh, A. Correa, S. Mehdipour-Ataei, H. Arabi, M.N. Haghighi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 44, 4, 778–783 (2011). DOI: 10.1021/ma102649h.
33. Pilić, Branka, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2006): 357–372.
34. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 29, 5063–5076 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201402456.
35. M. Masoori, M. Nekoomanesh, S. Posada-Pérez, N. Bahri-Laleh, *J. Polym. Res.*, 29, 5, 197 (2022). DOI: 10.1007/s10965-022-03050-1.
36. Ø. Nirisen, E. Rytter, T.L. Lindstrom, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 7, 2, 103–107 (1986). DOI: 10.1002/marc.1986.030070208.
37. D.V. Stukalov, V.A. Zakharov, *J. Phys. Chem. C*, 113, 51, 21376–21382 (2009). DOI: 10.1021/jp907213p.
38. Chumachenko, N. N. *Applied Catalysis A: General* 469 (2014): 512–516.
39. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Organometallics*, 33, 17, 4357–4367 (2014). DOI: 10.1021/om5003566.
- A. Vittoria, A. Meppelder, N. Friederichs, V. Busico, R. Cipullo, *J. Phys. Chem. C*, 124, 26, 14245–14252 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03264.
40. M. Kioka, N. Kashiwa, *J. Mol. Catal.*, 82, 1, 11–16 (1993). DOI: 10.1016/0304-5102(93)80019-3.

References

1. B.R. Paghadar, J.B. Sainani, S.K. Menon, *J. Polym. Res.*, 28, 402 (2021). DOI: 10.1007/s10965-021-02737-1.
2. A. N.A. N. Lyapkov, *Modern chemical technologies: production of polyolefins*, TPU Publishing House, (Tomsk, 2020). 180 p.
3. Hossain, M.T., Shahid, M.A., Mahmud, N. et al. Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano* 19, 2 (2024).
4. Suljovrujic E, Milicevic D, Djordjevic K, Rogic Miladinovic Z, Stamboliev G, Galovic. *Polymers*. 2025;
5. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Chim. Ind. (Milan)*, 39, 275–282 (1957).
6. Parvez Khan, Mohd. Nasir Khan, Naseem A. Khan, *Materials Today: Proceedings*, Part 5 (2023).
7. Zheng W. P. *Chinese Journal of Polymer Science.* – (2021) – T. 39. – №. 1. – C. 70–80.
8. B. Li, H. Li, H. Hu, Y. Zhou, G. Mao, S. Xin, *Polymers*, 16, 19, 2687 (2024). DOI: 10.3390/polym16192687.
9. J. Kumawat, V.K. Gupta, *Polym. Chem.*, 11, 38, 6107–6128 (2020). DOI: 10.1039/D0PY00722A.
10. T. Taniike, M. Terano, *J. Phys. Chem. C*, 116, 1, 1027–1033 (2012). DOI: 10.1021/jp2097789.
11. J.C.W. Chien, J.-C. Wu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 20, 2445–2460 (1982). DOI: 10.1002/pol.1982.170200913.
12. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysts*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
13. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Reactions*, 5, 4, 753–764 (2024). DOI: 10.3390/reactions5040037.

41. P. Sobota, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 28, 5–6, 493–510 (1989). DOI: 10.1080/03602558908049810.
42. V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules*, 30, 20, 6251–6263 (1997). DOI: 10.1021/ma9706429.
43. S.H. Kim, G.A. Somorjai, *Surface Science of Single-Site Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts* (Springer, Berlin, 2006). 150 c.
44. K. Soga, R. Ohnishi, T. Sano, *Polym. Bull.*, 7, 11–12, 547–552 (1982). DOI: 10.1007/BF00256085.
45. X. Shen, *Catal. Commun.*, 30, 66–69 (2013). DOI: 10.1016/j.catcom.2012.11.006.
46. A.G. Potapov, *Mol. Catal.*, 432, 155–159 (2017). DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.011.
- A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 45, 9, 3695–3701 (2012). DOI: 10.1021/ma3005848.
47. P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.*, 37, 4, 231–241 (2004). DOI: 10.1021/ar030165n.
48. N. Bahri-Laleh, M. Nekoomanesh-Haghighi, S.A. Mirmohammadi, *J. Organomet. Chem.*, 719, 74–79 (2012).
49. J.C. Chadwick, J.J.R. Heere, O. Sudmeijer, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 14, 1846–1852 (2000). DOI: 10.1002/1521-3935(20000901)201:14<1846: AID-MACP1846>3.0.CO;2-Q.
50. Y.V. Kissin, in: *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, ed. by M.A. Spalding, A.M. Chatterjee (Wiley, Hoboken, 2017), pp. 25–60.
51. Y. Yu, Z. Fu, Z. Fan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 363–364, 134–139 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.001.
52. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.
- A. Vittoria, A. Correa, R. Credendino, J.T.M. Pater, G. Morini, L. Cavallo, V. Busico, *ACS Catal.*, 7, 7, 4509–4518 (2017). DOI: 10.1021/acscatal.7b01179.
53. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845–6852 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
54. R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 4, 385–415 (1966). DOI: 10.1002/anie.196603851.
- A. Matta, Y. Zheng, T. Taniike, M. Terano, *Appl. Catal. A: Gen.*, 554, 80–87 (2018). DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.031.
55. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Mingozzi, E. Albizzati, O. Sudmeijer, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 8, 2501–2510 (1996). DOI: 10.1002/macp.1996.021970812.
56. J.C. Chadwick, *Macromol. Symp.*, 173, 1, 21–36 (2001). DOI: 10.1002/1521-3900(200108)173:1<21: AID-MASY21>3.0.CO;2-W.
57. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J.J.R. Heere, I. Mingozzi, F. Testoni, *Macromolecules*, 37, 26, 9722–9727 (2004). DOI: 10.1021/ma0484342.

© **Дм. В. Муравлев** – студент кафедры Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, lfvf1510@yandex.ru; **Дан. В. Муравлев** – студент кафедры Материаловедение и технологии материалов, Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, rou.olya@yandex.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **Dm. V. Muravlev** – Student, department of Plastics Technology, Kazan National research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, lfvf1510@yandex.ru; **Dan. V. Muravlev** – Student, Department of Materials Science and Technology of Materials, Samara State Technical University, Samara, Russia, rou.olya@yandex.ru. **O. O. Sazonov** – Associate professor, department of Synthetic Rubber Technology (SRT), KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **I. M. Davletbaeva** – Professor of the SRT department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 13.03.26.