高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

综述 / Review DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26353

Ziegler-Natta催化剂内给电子体作用机理研究进展

祁 鑫*

(中石化(北京)化工研究院有限公司 北京 100013)

摘 要 Ziegler-Natta (Z-N)催化剂是聚烯烃工业的基石，内给电子体则是其关键组分之一。本文以内给电子体的作用机理为主线，从给电子体的结构、在$MgCl_2$表面的配位、对催化剂性能的多层次调控机制、高通量实验与机器学习驱动内给电子体开发4个方面进行综述，并对未来的发展方向进行展望。本综述旨在为内给电子体作用机理的理解和新型内给电子体的开发提供参考。

关键词 Ziegler-Natta催化剂；内给电子体；作用机理；密度泛函理论；机器学习

Research Progress on the Mechanism of Internal Electron Donors in Ziegler-Natta Catalysts

Xin Qi*

(*Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd. Beijing 100013*)

Abstract Ziegler-Natta (Z-N) catalysts are the cornerstone of polyolefin industry, with internal electron donors playing a key role. This review focuses on the mechanism of internal electron donors and provides a comprehensive overview from four aspects: the structure of electron donors, their coordination on the $MgCl_2$ surface, the multi-level regulatory mechanisms on catalyst performance, and the development of internal electron donors driven by high-throughput experimentation and machine learning. Future prospects are also discussed. This review aims to provide a reference for understanding the role and mechanism of internal electron donors and for the development of novel internal electron donors.

Keywords Ziegler-Natta catalyst; Internal electron donor; Mechanism of reaction; Density functional theory; Machine learning

引 用：祁 鑫. Ziegler-Natta催化剂内给电子体作用机理研究进展. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26353

Citation: Qi, X. Research progress on the mechanism of internal electron donors in Ziegler-Natta catalysts. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26353

1953年，德国化学家Karl Ziegler发现过渡金属化合物与烷基铝组合能够催化乙烯在温和条件下聚合。次年，意大利化学家Giulio Natta利用类似催化体系成功制备了具有立体规整结构的聚丙烯。为纪念两位科学家的突出贡献，该催化剂体系被称为Ziegler-Natta (Z-N)催化剂。Z-N催化剂的发现奠定了现代聚烯烃工业的基础，两人因此于1963年共同获得诺贝尔化学奖。此后数十年间，Z-N催化剂经历了从$TiCl_3$体系到$MgCl_2$负载体系、从无给电子体到引入内外给电子体的多次技术升级[1,2]。

在此过程中，内给电子体的引入是Z-N催化剂发展史上最重要的突破之一。1968年，三井化学的Kashiwa[1]发现，使用$MgCl_2$负载$TiCl_4$可显著提高催化剂活性(>10 kg PP/g cat)，但对聚丙烯等规度的提

2026-07-27 收稿, 2026-10-08 录用

* 通信联系人: 祁鑫, E-mail: qix.bjhy@sinopec.com

高十分有限。研究人员很快发现，等规度的提高必须引入第三组分——Lewis碱。根据加入阶段的不同，Lewis碱可分为内给电子体(催化剂制备时加入)和外给电子体(聚合时加入)。20世纪70年代末，苯甲酸乙酯(EB)首次被用作内给电子体，使聚丙烯的等规指数得到显著提升(>95%)[3,4]。此后，邻苯二甲酸酯、1,3-二醚、丁二酸酯等内给电子体相继问世，催化活性和等规指数均获得进一步提升(活性>40 kg PP/g cat，等规度95%~99%)[5~7]。

然而，即使经过了数十年的研究，关于内给电子体作用机理仍然存在诸多争议。例如，内给电子体是通过与Ti配位直接作用，还是通过$MgCl_2$载体间接调控；不同内给电子体在$MgCl_2$表面的吸附构型如何影响活性中心的立体化学环境；近年提出的非外延Ti-内给电子体加合物模型是否从根本上挑战了传统的外延生长模型等[8]。

现有综述大多侧重于内给电子体的分类介绍和性能对比，对其作用机理的深度剖析相对不足[2,5,9]。本文以内给电子体的作用机理为核心问题，从内给电子体的结构、在$MgCl_2$表面的配位、对催化剂性能的多层次调控机制、高通量实验与机器学习驱动内给电子体开发4个方面进行综述，并对未来的发展方向进行展望。

1 内给电子体的分类与结构特征

内给电子体在化学结构上可大致分为苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,3-二醚、丁二酸酯4类(表1)，内给电子体的发展反映了对Z-N催化剂认识的不断深化。

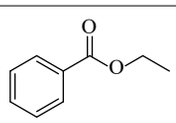
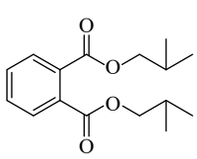
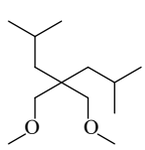
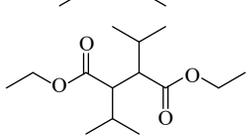
苯甲酸酯类是最早成功应用的内给电子体，其分子结构相对简单。一个苯环通过酯键连接乙氧基，给电子能力来源于羰基氧上的孤对电子。单酯结构决定了苯甲酸酯与$MgCl_2$的配位强度有限，在聚合过程中易被烷基铝抽提[13,14]。Busico等[3,4]发现，苯甲酸乙酯(EB)主要通过占据(110)晶面的配位位点来阻止$TiCl_4$形成无规活性中心。Soga等[15]测得，EB的加入使等规活性中心的链增长速率常数k_p从240~730 L/(mol·s)提升至约2700 L/(mol·s)，但代价是活性中心数量[C^*]从20 mol%~60 mol%降至约14 mol%。

邻苯二甲酸酯类的双酯结构赋予了其双齿配位能力。配位后2个酯基从不同方向协同施加空间位阻，比单齿配位的苯甲酸酯能更有效地调控活性中心的立体化学环境[6,10]。Soga等[14]发现，邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)与$MgCl_2$的配位强于EB，在烷基铝处理后仍部分保留在载体表面，从而赋予催化剂更加优异的立构定向性。目前，大部分的工业Z-N催化剂仍采用邻苯二甲酸酯作为内给电子体。

1,3-二醚类内给电子体的配位原子为2个醚氧，而非羰基氧。2个氧原子之间由3个碳原子连接，形成灵活的螯合骨架。Correa等[16]通过DFT计算发现，1,3-二醚的2个氧原子间距与Mg-Mg距离匹配良好，可优先以螯合方式配位于(110)晶面的同一Mg上，形成稳定的五元环结构。Morini等[7]发现，2位取代基的位阻大小直接决定催化剂的立构选择性。2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷(DIBDMP)和2,2-二环戊基-1,3-

表 1 主要内给电子体的化学结构与特征

Table 1 Chemical structures and properties of major internal electron donors

类别	代表化合物	结构式	结构特点	参考文献
苯甲酸酯类	苯甲酸乙酯(EB)		单酯、刚性芳香环	[3, 4]
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)		双酯、刚性芳香环	[6, 10]
1,3-二醚类	2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷		二醚、柔性C_3桥	[7, 11]
丁二酸酯类	二异丙基丁二酸二乙酯		双酯、柔性脂肪链	[12]

二甲氧基丙烷(DCPDMP)等具有支链和环状取代基的二醚性能优异，而2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷(EBDMP)等线性取代基则性能较差。

丁二酸酯类继承了邻苯二甲酸酯的双酯结构，但以柔性的脂肪链取代了刚性的芳香环。这一结构变化赋予内给电子体更多的构象自由度，可通过多种方式配位，从而拓宽产物分子量分布。Wen等[12]研究了多种取代丁二酸酯的聚合性能，发现2,3-二异丙基丁二酸二乙酯等大体积取代基衍生物的活性和等规度均高于未取代的丁二酸二正丁酯。

除上述4类在工业上广泛应用的内给电子体外，近年来研究者还开发了多种结构新颖的内给电子体，以期在活性、立构选择性、分子量分布调控及环境友好性等方面获得突破。

二醇酯是中石化(北京)化工研究院有限公司开发的一类重要的内给电子体，其分子中含有2个酯基，通过柔性的二醇骨架连接[17]。该类内给电子体的显著特点是具有手性立体异构体。Li等[18]发现，2,4-戊二醇二苯甲酸酯(PDDB)的内消旋体在$MgCl_2$表面的吸附能(193.7 kJ/mol)显著高于外消旋体(170.3 kJ/mol)，且在催化剂制备过程中内消旋体会发生表面选择性富集，其含量与催化活性和等规度成正比。这一发现揭示了立体异构体在Z-N催化剂中的重要作用。

多齿化合物是一类新发展的给电子体。与典型邻苯二甲酸酯和1,3-二醚可形成双齿配位不同，多齿化合物可提供更强的表面稳定化能力。Kumawat等[19]研究了一种多齿碳酸酯内给电子体(四乙基 3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1,1'-螺二茚满-5,5',6,6'-四碳酸酯)，通过DFT计算发现其三齿配位模式的表面稳定能(266.5 kJ/mol)远高于双齿配位的邻苯二甲酸酯(154.4 kJ/mol)。Nissinen等[20]则将聚乙烯亚胺(PEI)作为多齿氮给体引入Z-N催化剂，发现支化PEI通过伯氨基与$MgCl_2$的(104)晶面配位时，其表面稳定能与传统邻苯二甲酸酯相当。

近年来，生物基内给电子体的研发也取得了一些进展。Matta等[21]报道了基于α-truxillic和β-truxinic酸的生物基二酯内给电子体，其活性和立构定向性与邻苯二甲酸酯类催化剂相当。Zhang等[22]合成了马来海松酸酯类内给电子体，不仅使聚丙烯等规度达到97.85%，还因其具有成核作用，使聚丙烯薄膜的透光率提高93.8%，雾度降低至4.4%。

此外，硅酯类(silyl ester)内给电子体制备的催化剂具有高活性(25~42 kg PP/g cat)和宽分子量分布(MWD=6~7)[23]，1,8-萘基二芳基酸酯类、烷氧基–醚/酯类混合官能团内给电子体等亦有文献报道[5,24]。上述新型内给电子体的出现表明，内给电子体的分子设计已从传统的酯类和醚类拓展至多齿配体、手性异构体、生物基来源等方面，为精准调控Z-N催化剂性能提供了更多可能。

2 内给电子体在$MgCl_2$表面的配位

内给电子体在$MgCl_2$载体表面的吸附与配位是理解其作用机理的基础。$MgCl_2$具有Cl-Mg-Cl 3层夹心结构，属于六方晶系；(001)晶面配位饱和，不参与内给电子体吸附与配位；(110)和(104)晶面则存在不饱和配位位点，是内给电子体和$TiCl_4$吸附与配位的主要位置[25~27]。Correa等[16]指出，(110)面为四配位，具有更高的Lewis酸性，是$TiCl_4$优先吸附的位点；而(104)面为五配位，酸性相对较弱。Piovano等[28]通过X射线衍射(XRD)和对分布函数(PDF)分析发现，工业Z-N催化剂中的$MgCl_2$初级晶粒尺寸约为2~6 nm，呈高度无序的δ晶型，为内给电子体的吸附与配位提供了丰富的位点。

Correa等[16]通过DFT计算系统比较了不同内给电子体在$MgCl_2$表面的配位方式，将其归纳为3类：螯合配位(chelate)、桥接配位(bridge)和层间配位(zip)。如图1所示，螯合配位指2个配位原子与同一个Mg配位，发生在(110)晶面；桥接配位指2个配位原子与相邻的2个Mg配位，可同时在(104)和(110)晶面进行；层间配位则指2个配位原子分别与不同$MgCl_2$层的Mg配位。1,3-二醚优先采取螯合方式在(110)晶面与Mg配位，形成稳定的五元环结构，能量比其它配位模式低40 kJ/mol以上。邻苯二甲酸酯和丁二酸酯的氧原子间距较大(约0.31 nm)，通常采用桥接或层间配位方式与Mg配位[16]。Credendino等[29]进一步发现，因其可以同时稳定2个相邻的$MgCl_2$层，邻苯二甲酸酯层间配位能量更低，具有能量优势。

3 内给电子体对催化剂性能的调控

内给电子体在$MgCl_2$表面配位后如何影响催化性能(活性、立体定向性、分子量分布等)是理解内给电子体功能的核心。下面从载体结构、电子效应、立体定向性及动态行为4个层面进行介绍。

3.1 对载体纳米结构的调控

内给电子体可以调控$MgCl_2$纳米晶粒的生长，促进晶面的选择性暴露。Piovano等[28]利用同步辐射X射线全散射技术追踪Z-N催化剂制备过程中$MgCl_2$纳米晶粒的演变，结合对分布函数(PDF)拟合，发现内给电子体通过与$MgCl_2$表面不饱和Mg配位，一方

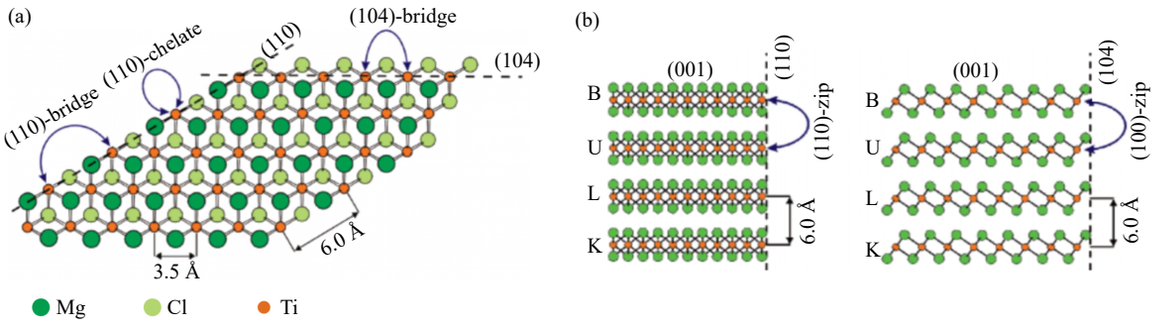


图 1 内给电子体在$MgCl_2$晶面的配位: (a) $MgCl_2$单层结构示意图, (104)和(110)晶面分别具有五配位和四配位Mg不饱和位点, 双箭头表示每个晶面的配位模型; (b) $MgCl_2$层间结构示意图, 双箭头表示层间配位[16] (2007 American Chemical Society版权许可)

Fig. 1 Coordination of internal electron donors on $MgCl_2$ surface: (a) Scheme for the $MgCl_2$ monolayer structure, where the (104) and (110) planes have five-coordinate and four-coordinate Mg unsaturated sites, respectively; the double-headed arrows indicate the coordination model for each plane; (b) Scheme for the $MgCl_2$ interlayer structure, with double-headed arrows indicating zip-coordination (Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright (2007) American Chemical Society)

面可以防止晶粒团聚; 另一方面又允许晶粒在受控条件下生长(晶粒从2 nm生长至6 nm), 并促进(110)和(104)晶面暴露。Correa等[16]通过DFT计算发现, 1,3-二醚通过螯合配位优先稳定(110)晶面; 而邻苯二甲酸酯和丁二酸酯配位方式多样, 能同时稳定(110)和(104)晶面。Andoni等[26]通过原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)直接观察到: 在二醚内给电子体存在下, $MgCl_2$晶体沿(110)晶面优先生长, 优先暴露(110)晶面; 而邻苯二甲酸酯和苯甲酸酯则同时促进(110)和(104)晶面的暴露。

新的研究表明, 内给电子体还可以调控$MgCl_2$纳米晶粒重构。da Silveira等[27]采用遗传算法辅助的DFT计算, 对$MgCl_2$/$TiCl_4$/内给电子体三元体系进行了非经验结构预测。他们发现, 没有内给电子体时, $MgCl_2$表面仅存在常规缺陷, 如简单台阶和扭折(图2a~2c); 而内给电子体邻苯二甲酸二乙酯(DEP)或9,9-双(甲氧基甲基)芴(DE)与$TiCl_4$的协同吸附可驱动$MgCl_2$发生表面重构, 形成由三配位Mg尖锐边缘、(110)晶面、五配位Mg凹面组成的特殊构型(图2d和2e)。其中三配位Mg尖锐边缘通过内给电子体的螯合配位得以稳定, 五配位Mg凹面则依赖与桥接Cl配位得以稳定, $TiCl_4$吸附于(110)晶面上。这种特殊的构型使得$TiCl_4$周围同时具有2个紧密相连的立构控制配体, 分别来自内给电子体(氧原子)和$MgCl_2$晶格(桥接Cl), 有利于聚合产物等规度的提高。

3.2 Ti中心的电子效应

内给电子体对Ti中心电子状态的影响, 是理解其调控催化活性的重要基础。需要指出的是, 不同谱学表征针对的Ti物种和催化剂状态并不相同, 以下分别进行讨论。

对于催化剂前驱体中的Ti^{4+}物种, Mori等[30]通过对催化剂及钛酯络合物进行X射线光电子能谱(XPS)表征, 发现含苯甲酸乙酯(EB)和邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)内给电子体的Z-N催化剂中Ti $2p^{3/2}$的结合能几乎相同(约458.8 eV), 均低于$TiCl_4$-EB络合物(459.1 eV), 表明内给电子体通过$MgCl_2$载体向Ti中心发生电荷转移, 使Ti的电子云密度升高。Zhao等[31]通过XPS表征进一步发现, 不同内给电子体对Ti结合能的降低程度与其给电子能力呈正相关, 即给电子能力越强, Ti结合能越低(结合能降低对应的是Ti被还原的倾向增大, 即电子云密度升高)。

对于烷基铝活化后的Ti^{3+}活性中心, Piovano等[32]通过漫反射紫外–可见光谱(DR UV-Vis)和Ti $L^{2,3}$边X射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)结合DFT计算, 定量测定了不同催化剂中Ti的晶体场分裂能(ΔC_F), 据此推断Ti中心的有效正电荷。他们发现含邻苯二甲酸二正丁酯的Z-N催化剂ΔC_F最大(1.43 eV), 含苯甲酸乙酯的Z-N催化剂ΔC_F居中(1.15 eV), 不含内给电子体的Z-N催化剂ΔC_F最小(0.99 eV)。ΔC_F越大, 表明Ti的d轨道的t_{2g}能级越低, 即Ti中心的有效正电荷越高。需要注意的是, DR UV-Vis/NEXAFS探测的主要是活化后的Ti物种(主要为Ti^{3+}), 其有效正电荷反映的是配位环境和晶体场效应的综合结果, 与上述XPS所探测的前驱体Ti^{4+}结合能变化并不矛盾, 而是分别描述了不同催化剂状态下的电子结构特征。同样是对于烷基铝活化后的Ti^{3+}活性中心, Morra等[33]通过多频电子顺磁共振(EPR)表征, 发现给电子体并未直接与活化后的Ti^{3+}配位, 而是通过调控载体

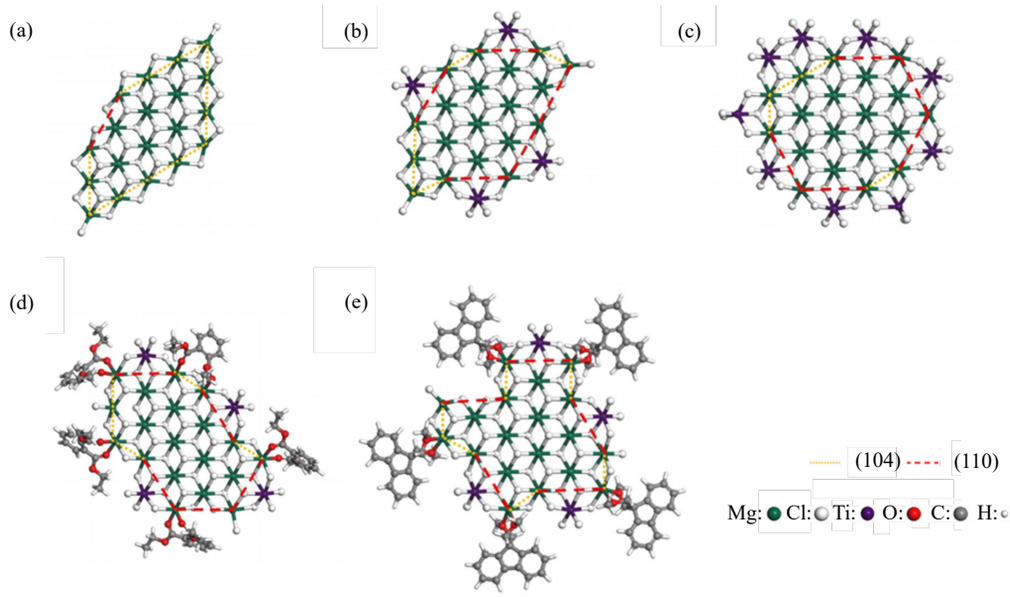


图 2 内给电子体驱动的$MgCl_2$重构模型：(a) 19$MgCl_2$, (b) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$, (c) 19$MgCl_2$-9$TiCl_4$, (d) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$-5DEP, (e) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$-5DE[27] (2024 American Chemical Society版权许可)

Fig. 2 Reconstruction models of $MgCl_2$ induced by internal electron donors. (a) 19$MgCl_2$, (b) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$, (c) 19$MgCl_2$-9$TiCl_4$, (d) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$-5DEP, and (e) 19$MgCl_2$-4$TiCl_4$-5DE (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright (2024) American Chemical Society)

的微观形貌和暴露晶面比例，改变Ti^{3+}的局部对称性和Cl的配位强度，间接影响了Ti^{3+}的有效正电荷。

在内给电子体的给电子能力的定量评估方面，Panchenko等[34]通过红外光谱测定了系列内给电子体在SiO_2表面硅羟基上的吸附频移，计算了给电子能力参数ΔH_{don}值。他们发现，烷氧基硅烷和1,3-二醚的给电子能力(ΔH_{don}约87~112 kJ/mol)显著高于酯类内给电子体(ΔH_{don}约53~64 kJ/mol)，这从热力学角度解释了二醚类催化剂具有更高活性的原因。Taniike等[35]通过DFT计算进一步揭示，内给电子体通过$MgCl_2$介导的电子转移可增强Ti对单体的π-配位能力，并稳定四元环过渡态，从而降低插入反应能垒，提高活性。

3.3 立体定向性

立体定向性是Z-N催化剂最核心的性能指标。传统外延模型认为$TiCl_4$以外延方式吸附于$MgCl_2$ (110)晶面，形成六配位的八面体Ti物种，Ti的配位壳层完全被Cl占据，没有空余配位点(图3a)。因此，内给电子体只能吸附于$MgCl_2$表面距Ti一定距离的位置，通过远程空间位阻间接调控立构选择性，而不与Ti中心直接配位[7,16]。Correa等[16]进一步指出，内给电子体的远程空间位阻会迫使聚合物增长链(P-链)采取特定的螺旋手性构象，这种链手性又迫使丙烯单体只能从对侧以特定的方向进行1,2-插入。DFT计算结果表明，无内给电子体时立体选择性能垒仅有0.8 kJ/mol，内给电子体的加入可使得立体选择性能垒提升至13.0 kJ/mol。与此同时，远程空间位阻还通过抑制链回跳(back-skip)锁定链迁移(chain migration)路径，确保每次插入后P-链的手性构象得以保留，从而实现等规链的手性记忆增长。此外，内给电子体的吸附/脱附或构象变化会导致单侧或双侧的远程空间位阻动态切换，产生无规、低等规和高等规3种活性中心。Busico等[4]基于高场核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)表征验证了Z-N催化剂3种活性中心的共存，说明内给电子体可改变活性中心周围的配体环境，使活性中心间发生转换。这与外延模型DFT预测的3种活性中心共存的结果相一致。

近期，Antinucci等[8]通过DFT计算结合拓扑埋藏体积分析(buried volume analysis)对可能的活性中心模型进行系统评估，并提出了非外延模型。他们发现，在含二醚类内给电子体(DIBDMP)的Z-N催化剂中，Ti中心可与二醚分子直接配位，形成C_1对称的活性中心(图3b)。该模型中的2个非对映位点埋藏体积差($\Delta\%V_{bur}$)分别为41.3%和12.9%，对应高度等规活性中心和中等规活性中心；而传统外延模型埋藏体积差仅1.7%，基本没有立构定向性。需要指出的是，外延模型与非外延模型的关系仍需进一步实验确认。外延模型阐释了内给电子体通过远程空间位阻调控立构选择性；非外延模型则揭示了内给电子体直接配位于Ti中心，重塑活性中心立体化学环境。两者可能共存于不同活性中心或不同催化阶段，但由

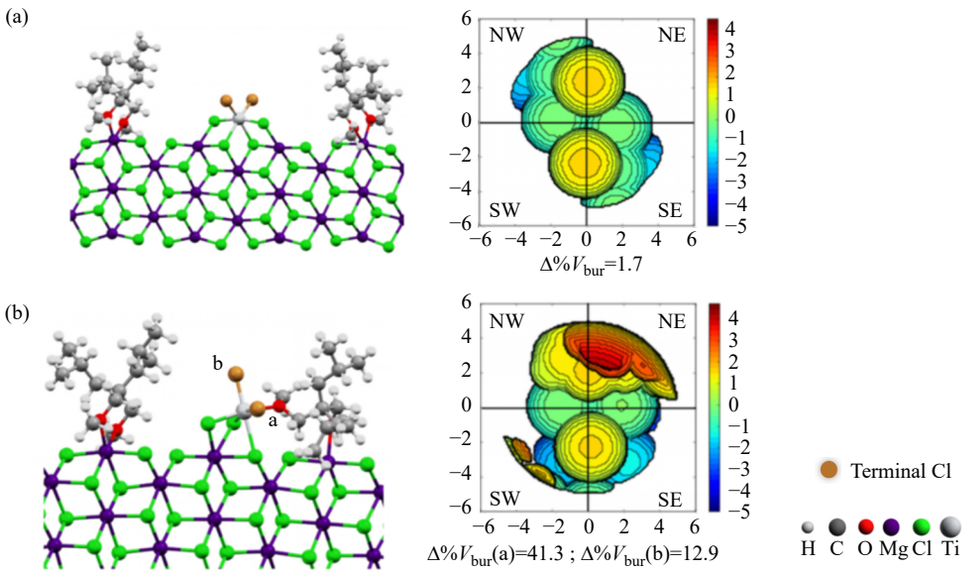


图 3 外延和非外延模型与立构选择性：(a)外延$TiCl_4$在$MgCl_2$ (110)面的DFT优化结构及拓扑埋藏体积图；(b)非外延Ti-DIBDMP加合物的DFT优化结构及拓扑埋藏体积图，2个非对映位点(a和b)的埋藏体积差异明显(Δ%V_{bur}分别为41.3%和12.9%)[8] (2026 Elsevier B.V.版权许可)

Fig. 3 Epitaxial and non-epitaxial models and stereoselectivity: (a) DFT-optimized structure and topological buried-volume map of epitaxial $TiCl_4$ on the $MgCl_2$ (110) plane; (b) DFT-optimized structure and topological buried-volume map of the non-epitaxial Ti-DIBDMP adduct, showing a significant difference in buried volume between the two diastereotopic sites (a and b), with Δ%V_{bur} values of 41.3% and 12.9%, respectively (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright (2026) Elsevier B.V.)

于非外延模型目前主要基于DFT计算，尚缺少充分的原位实验确认，其普适性仍需验证。表2总结了2种模型的关键差异。

3.4 内给电子体的动态化学行为

在催化剂制备、活化过程中，内给电子体并非静态地固定在某一位置，而是经历抽提、迁移与重排等动态化学过程，这些行为对其最终调控效果具有重要影响。

在制备过程中，内给电子体可由初始吸附位点向热力学更有利的位点迁移。Credendino等[29]通过DFT计算表明，邻苯二甲酸酯(PHT)和1,3-二醚(BMF)在(110)晶面的螯合配位比在(104)晶面的配位更稳定(能量差约20~40 kJ/mol)。即使内给电子体在制备初期被吸附在(104)晶面或缺陷位点，在后续热处理过程中，体系会自发驱动其向更稳定的(110)晶面迁移，以降低表面自由能。内给电子体的迁移需经历解吸附、表面扩散、再吸附过程，解吸附需要克服内给电子体与$MgCl_2$间的配位键能(约80~170 kJ/mol)。温度、表面覆盖度效应、内给电子的结构均会影响其迁移行为。升高温度可提供克服迁移能垒所需的活化能，促进内给电子体向热力学稳定位点迁移；而增加载体表面内给电子体的覆盖度，在内给电子体结构中引入大位阻基团均会显著提高迁移能垒。

在活化过程中，内给电子体会与烷基铝(TEAL)

表 2 外延模型与非外延模型的对比

Table 2 Comparison of epitaxial and non-epitaxial models

模型差异	外延模型	非外延模型
Ti配位数	六配位(八面体)	配位数降低(C_1对称)
内给电子体是否直接配位Ti	否(仅吸附于$MgCl_2$表面)	是(直接与Ti中心配位)
适用给电子体类型	酯类、二醚类等均可	主要为二醚类(DIBDMP等)
$MgCl_2$晶面	(110)晶面外延生长	不依赖特定晶面外延
实验支持	^{13}C-NMR验证3种活性中心[4]	尚无直接原位实验确认
理论支持	DFT、埋藏体积分析[16]	DFT、埋藏体积分析
对立构选择性的解释	远程空间位阻、链手性记忆	直接配位重塑活性中心立体化学
证据强度	谱学 + 聚合实验支撑	目前主要为理论预测

发生相互作用。Kumawat等[9]通过DFT计算系统研究了酯类内给电子体与三乙基铝二聚体(Al_2Et_6)的相互作用，发现苯甲酸乙酯(EB)与Al_2Et_6的配合能为−51.9 kJ/mol，在热力学上有利。这说明内给电子体趋向于从$MgCl_2$表面被抽提。抽提程度取决于内给电子体与$MgCl_2$的结合强度及其与TEAL的反应活性[9,11]。Vittoria等[36]通过原位核磁氢谱(^{1}H-NMR)和反应动力学定量比较了不同酯类内给电子体的抽提速率。他们发现，苯甲酸酯类在80 °C下反应30 min后，约70%~80%被抽提，邻苯二甲酸酯类约40%~60%被抽提，而1,3-二醚类因与$MgCl_2$形成稳定的螯合结构，抽提率低于20%。这一差异解释了二醚类催化剂无需外给电子体也可维持高等规度的原因。值得注意的是，内给电子体与三乙基铝($AlEt_3$)反应的副产物二乙基氯化铝($AlEt_2Cl$)同样可吸附于$MgCl_2$表面，并与残留内给电子体协同调控活性中心的立体化学环境[8]。

4 高通量实验与机器学习的应用

传统内给电子体的开发高度依赖经验试错，包含设计合成新结构内给电子体、测试性能、再修饰等过程。这一模式在数十年工业实践中取得了巨大成功，但局限性也日益突出。例如，内给电子体的化学结构多样，传统实验难以完全覆盖；催化性能受给电子体结构、载体性质、聚合条件等多因素影响，单因素变量法很难充分评估多因素的综合影响。在此背景下，高通量实验(high-throughput experimentation，HTE)与机器学习(machine learning，ML)的协同驱动模式应运而生，为新型内给电子体的开发提供了新的思路。

4.1 高通量实验

高通量实验平台的核心价值在于以标准化、自动化的方式并行完成大量催化剂的合成、聚合评价与产物表征，从而在短时间内生成结构化的高质量数据。Vittoria等[36]率先将HTE方法系统引入Z-N催化剂研究，建立了从催化剂制备到聚合物表征的自动化流程。在此基础上，Cannavacciuolo等[37]进一步构建了涵盖22种二酯类内给电子体的自动化合成与评价平台，并在相同的条件下(70 °C、4.5 bar丙烯压力)完成了催化剂的制备、丙烯聚合及聚合物性能测试，一次性获取了催化活性、聚合物分子量及分布、等规度等关键性能指标。Taniike等[38]建立了从$Mg(OEt)_2$出发的平行合成平台，可在单次实验中制备数十种不同内给电子体的Z-N催化剂，并实现聚合物快速表征，使传统需要数月完成的催化剂筛选工作压缩至数周。

4.2 机器学习

获得结构化数据之后，ML的作用是从复杂的数据中归纳总结结构与性能的关系，加速内给电子体的筛选和Z-N催化剂的优化。Cannavacciuolo等[37]对22种二酯类内给电子体引入了73个分子描述符，建立了催化活性、等规度和分子量分布的定量预测模型。该模型识别出远端埋藏体积是影响分子量分布的关键描述符，为内给电子体的分子设计提供了全新的优化方向。这一发现表明，ML能够揭示传统机理分析中容易忽略的非直观结构与性能关系参数。远端埋藏体积具有明确的几何物理意义，反映了内给电子体远离配位点的空间占据对聚合物链增长/链转移平衡的影响。

Taniike等[38]在相同条件下完成了35种双羰基内给电子体(包括二酯、酮酯、二酮及酸酐)催化剂的制备、丙烯聚合及聚合物性能测试，发现Ti含量与内给电子体含量呈反比，这主要源于二者在$MgCl_2$表面的竞争吸附；而残留的烷氧基对活性和立构规整度均有不利的影响。Zhang等[39]将数据驱动设计与实验验证相结合，以18种氨基甲酸酯为初始训练集，建立了催化剂活性的多元线性回归预测模型。经过2轮优化，模型预测并指导合成了14种新内给电子体，经实验测试发现3-(4-氯苯基)-2-(乙氧羰基)(己基)氨基丙酸乙酯内给电子体可使催化剂活性提升至108 kg PP/g cat，较初始训练集最优值提升约30%，并超过了工业邻苯二甲酸酯类Z-N催化剂的活性。

需要指出的是，当前ML模型仍存在局限性。(1)样本量有限。现有研究的训练集仅包含几十个化合物(如22种二酯、35种双羰基化合物)，对小样本体系，模型的泛化能力需谨慎评估。(2)制备条件存在差异。不同实验室的催化剂制备条件难以完全统一，获得的催化剂数据会受到制备条件影响。(3)外部验证不足。部分模型未设置独立的外部验证集来严格检验适用性，预测结果的外推可靠性有待验证。未来研究需在统一标准化的实验框架下扩大数据集规模，并建立严格的外部验证和不确定性量化方法，提升ML模型预测的准确性。

5 总结与展望

本文从内给电子体的结构、在$MgCl_2$表面的配位、对催化剂性能的多层次调控机制、高通量实验与机器学习驱动内给电子体开发4个方面进行综述。主要结论如下：

内给电子体在$MgCl_2$表面的配位化学是理解其作用机理的基础。DFT计算揭示了螯合、桥接和层间3种配位模式。非外延Ti-内给电子体加合物模型为解释多活性中心提供了新的理论，表明内给电子体不仅可以通过$MgCl_2$载体介导，还可以通过直接与Ti中心配位来调控活性中心的立构定向性。但该模型目前主要基于理论计算，仍需更多原位实验验证。

内给电子体对催化剂性能的调控是多层次、多因素协同的结果。载体纳米结构(晶面选择性暴露、纳米晶粒生长与表面重构)、Ti中心电子态以及活性中心几何构型(外延与非外延模型所描述的不同配位方式)3个层面相互关联，共同决定了催化剂的活性与立构选择性。此外，内给电子体在催化剂制备及聚合过程中经历的抽提、迁移与重排等动态化学行为，进一步增加了催化剂结构的复杂性与调控维度。需要注意的是，XPS/DR UV-Vis/NEXAFS/EPR等谱学表征与DFT计算之间存在证据强度的差异，后续研究应注重多方法的交叉验证。

高通量实验与机器学习的协同为新型内给电子体的开发提供了新的思路。机器学习模型能够揭示部分非直观的结构与性能关系，为新型内给电子体的设计提供指导，缩短研发周期。但由于样本量有限及制备条件差异，模型的普适性和外推可靠性仍需在更大规模、更标准化的数据框架下进一步验证。

展望未来，非外延Ti-内给电子体加合物模型的原位实验验证、内给电子体在共聚及功能化聚烯烃中的作用机理，以及机器学习在内给电子体机理解析中的深化应用，将是该领域的重要发展方向。随着上述研究的推进，Z-N催化剂必将在聚烯烃材料的高性能化、功能化和可持续发展中继续发挥重要作用。

参 考 文 献

1 Kashiwa, N. The discovery and progress of $MgCl_2$-supported $TiCl_4$ catalysts. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42(1), 1−8.

2 Paghadar, B. R.; Sainani, J. B.; M, S. K.; Bhagavath, P. Internal donors on supported Ziegler Natta catalysts for isotactic polypropylene: a brief tutorial review. *J. Polym. Res.*, **2021**, 28(10), 402.

3 Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L.; Proto, A.; Savino, V.; Albizzati, E. Polymerization of propene in the presence of $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts, 1. The role of ethyl benzoate as “internal” and “external” base. *Makromol. Chem.*, **1985**, 186(6), 1279−1288.

4 Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Chadwick, J. C.; Segre, A. L.; Sudmeijer, O. High-resolution ^{13}C NMR configurational analysis of polypropylene made with $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts. 1. The “model” system $MgCl_2/TiCl_4$–2, 6-dimethylpyridine/$Al(C_2H_5)_3$. *Macromolecules*, **1999**, 32(13), 4173−4182.

5 Trivedi, P. M.; Gupta, V. K. Progress in $MgCl_2$ supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications. *J. Polym. Res.*, **2021**, 28(2), 45.

6 Singh, G.; Kaur, S.; Makwana, U.; Patankar, R. B.; Gupta, V. K. Influence of internal donors on the performance and structure of $MgCl_2$ supported titanium catalysts for propylene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210(1), 69−76.

7 Morini, G.; Albizzati, E.; Balbontin, G.; Mingozzi, I.; Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Tritto, I. Microstructure distribution of polypropylenes obtained in the presence of traditional phthalate/silane and novel diether donors: a tool for understanding the role of electron donors in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules*, **1996**, 29(18), 5770−5776.

8 Antinucci, G.; Cannavacciuolo, F. D.; Cipullo, R.; Busico, V. Ziegler-Natta catalysts for polypropylene: breaking the paradigm of epitaxy. *J. Catal.*, **2026**, 455, 116669.

9 Kumawat, J.; Gupta, V. K. Fundamental aspects of heterogeneous Ziegler-Natta olefin polymerization catalysis: an experimental and computational overview. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(38), 6107−6128.

10 Chadwick, J. C.; Morini, G.; Balbontin, G.; Camurati, I.; Heere, J. J. R.; Mingozzi, I.; Testoni, F. Effects of internal and external donors on the regio- and stereoselectivity of active species in $MgCl_2$-supported catalysts for propene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202(10), 1995−2002.

11 Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Morini, G.; Noristi, L.; Albizzati, E. Polymerization stereochemistry with Ziegler-Natta catalysts containing dialkylpropane diethers: a tool for understanding internal/external donor relationships. *Macromolecules*, **1996**, 29(10), 3341−3345.

12 Wen, X. J.; Ji, M.; Yi, Q. F.; Niu, H.; Dong, J. Y. Magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts containing succinate internal electron donors for the polymerization of propylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118(3), 1853−1858.

13 Potapov, A. G.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. DRIFTS study of the interaction of the internal donor in $TiCl_4$/di-n-butyl phthalate/$MgCl_2$ catalysts with $AlEt_3$ cocatalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**, 316(1−2), 95−99.

14 Soga, K.; Shiono, T.; Doi, Y. Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity of Ziegler-Natta

catalysts. *Makromol. Chem.*, **1988**, 189(7), 1531−1541.

15 Soga, K.; Park, J. R.; Shiono, T.; Kashiwa, N. A direct evidence for the improvement of isospecificity in Ziegler-Natta catalysts by ethyl benzoate. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1990**, 11(3), 117−121.

16 Correa, A.; Piemontesi, F.; Morini, G.; Cavallo, L. Key elements in the structure and function relationship of the $MgCl_2$/$TiCl_4$/Lewis base Ziegler-Natta catalytic system. *Macromolecules*, **2007**, 40(25), 9181−9189.

17 Gao, M. Z.; Liu, H. T.; Wang, J.; Li, C. X.; Ma, J.; Wei, G. S. Novel $MgCl_2$-supported catalyst containing diol dibenzoate donor for propylene polymerization. *Polymer*, **2004**, 45(7), 2175−2180.

18 Li, C. X.; Feng, H. S.; Liu, H. T.; Zhuang, Z.; Zhou, J. L.; Liu, D. B. Effect of dioldibenzoate isomers as electron donors on the performances of Ziegler-Natta polypropylene catalysts: experiments and calculations. *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(5), 2294−2302.

19 Kumawat, J.; Trivedi, P.; Gupta, V. K. Role of a multidentate carbonate donor in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta olefin polymerization catalysis: an experimental and computational approach. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(40), 24501−24510.

20 Nissinen, V. H.; Linnolahti, M.; Bazhenov, A. S.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A.; Denifl, P.; Leinonen, T.; Jayaratne, K.; Pakkanen, A. Polyethylenimines: multidentate electron donors for Ziegler-Natta catalysts. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(42), 23413−23421.

21 Matta, A.; Chammingkwan, P.; Singh, B. K.; Terano, M.; Kaneko, T.; Taniike, T. Truxillic and truxinic acid-based, bio-derived diesters as potent internal donor in Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization. *Appl. Catal. A Gen.*, **2018**, 554, 80−87.

22 Zhang, J. J.; Nan, F.; Yu, H. C.; Zhang, S. M.; Xia, X. Q.; Huang, Q. G.; Yi, J. J.; Li, H. M.; Zhao, Z. Direct preparation of transparent isotactic polypropylene with supported Ziegler-Natta catalysts containing novel eco-friendly internal electron donors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(19), 8995−9003.

23 Dang, X. F.; Li, Q.; Li, H. Y.; Yang, Y.; Zhang, L. Y.; Hu, Y. L. Ziegler-Natta catalysts with novel internal electron donors for propylene polymerization. *J. Polym. Res.*, **2014**, 21(12), 619.

24 Chang, M. H. Internal donor for olefin polymerization catalysts: EP 09789941. **2009-06-25**.

25 Mori, H.; Sawada, M.; Higuchi, T.; Hasebe, K.; Otsuka, N.; Terano, M. Direct observation of $MgCl_2$-supported Ziegler catalysts by high resolution transmission electron microscopy. *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20(5), 245−250.

26 Andoni, A.; Chadwick, J. C.; Niemantsverdriet, H. J. W.; Thüne, P. C. The role of electron donors on lateral surfaces of $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts: observation by AFM and SEM. *J. Catal.*, **2008**, 257(1), 81−86.

27 da Silveira, J. M.; Chikuma, H.; Takasao, G.; Wada, T.; Chammingkwan, P.; Taniike, T. Deciphering the role of internal donors in shaping heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on nonempirical structural determination. *ACS Catal.*, **2024**, 14(4), 2300−2312.

28 Piovano, A.; Wada, T.; Amodio, A.; Takasao, G.; Ikeda, T.; Zhu, D. Z.; Terano, M.; Chammingkwan, P.; Groppo, E.; Taniike, T. Formation of highly active Ziegler-Natta catalysts clarified by a multifaceted characterization approach. *ACS Catal.*, **2021**, 11(22), 13782−13796.

29 Credendino, R.; Liguori, D.; Morini, G.; Cavallo, L. Investigating phthalate and 1,3-diether coverage and dynamics on the (104) and (110) surfaces of $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(15), 8050−8058.

30 Mori, H.; Hasebe, K.; Terano, M. XPS study of the interaction of titanium species with internal electron donors on $MgCl_2$-supported Ziegler catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, 140(2), 165−172.

31 Zhao, X.; Zhang, Y.; Song, Y.; Wei, G. XPS study of interaction of titanium species with different internal electron donors on Z-N catalysts. *Surf. Rev. Lett.*, **2007**, 14(5), 951−955.

32 Piovano, A.; Signorile, M.; Braglia, L.; Torelli, P.; Martini, A.; Wada, T.; Takasao, G.; Taniike, T.; Groppo, E. Electronic properties of Ti sites in Ziegler-Natta catalysts. *ACS Catal.*, **2021**, 11(15), 9949−9961.

33 Morra, E.; Giamello, E.; Van Doorslaer, S.; Antinucci, G.; D'Amore, M.; Busico, V.; Chiesa, M. Probing the coordinative unsaturation and local environment of Ti^{3+} sites in an activated high-yield Ziegler-Natta catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(16), 4857−4860.

34 Panchenko, V. N.; Goryachev, A. N.; Vorontsova, L. V.; Paukshtis, E. A.; Zakharov, V. A. Basicity of stereoregulating electron-donor compounds in Ziegler-Natta catalysts: a study by infrared spectroscopy and chemical exchange reactions. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(49), 28572−28579.

35 Taniike, T.; Terano, M. Coadsorption model for first-principle description of roles of donors in heterogeneous Ziegler-Natta propylene polymerization. *J. Catal.*, **2012**, 293, 39−50.

36 Vittoria, A.; Meppelder, A.; Friederichs, N.; Busico, V.; Cipullo, R. Demystifying Ziegler-Natta catalysts: the origin of stereoselectivity. *ACS Catal.*, **2017**, 7(7), 4509−4518.

37 Cannavacciuolo, F. D.; Falivene, L.; Zhang, Z. Y.; Takasao, G.; De Canditiis, D.; Khoshsefat, M.; Chammingkwan, P.;

Antinucci, G.; Taniike, T.; Cipullo, R.; Cavallo, L.; Busico, V. Data driven modeling of Ziegler-Natta polypropylene catalysts: revisiting the role of the internal donor. *ACS Catal.*, **2025**, 15(7), 5770−5780.

38 Taniike, T.; Cannavacciuolo, F. D.; Khoshsefat, M.; De Canditiis, D.; Antinucci, G.; Chammingkwan, P.; Cipullo, R.; Busico, V. End-to-end high-throughput approach for data-driven internal donor development in heterogeneous Ziegler-Natta propylene polymerization. *ACS Catal.*, **2024**, 14(10), 7589−7599.

39 Zhang, Z. Y.; Falivene, L.; Takasao, G.; Morini, G.; Mignogna, A.; Cavallo, L. Data science meets Ziegler-Natta catalysis to design high-performance Lewis bases for isotactic polypropylene production. *ACS Catal.*, **2025**, 15(10), 8185−8193.