

УДК 661.883.1; 665.652.2; 544.478

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ БИ- И МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cr(II) С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2025 г. В. И. Овчинникова^{1, 2}, И. Э. Нифантьев¹, П. Д. Комаров¹,
М. Е. Миняев¹, П. В. Ивченко^{1, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: phpasha1@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2025 г.

После доработки 20.10.2025 г.

Принята к публикации 22.10.2025 г.

Комплексы Cr(II) с лигандами циклопентадиенильного типа взаимодействуют с предварительно прокаленным мезопористым силикагелем, образуя активные катализаторы (со)полимеризации этилена. Сравнительное исследование комплексов состава CrL_2 (L — циклопентадиенил (**Cr1**), инденил (**Cr2**), 1-метилинденил (**Cr3**)), нанесенных на прокаленный при 700°C мезопористый силикагель ES-70, выявило качественные различия между полученными катализаторами с содержанием **Cr 1** мас.%. Показано, что катализатор на основе **Cr3** оказался наименее активным, в то время как производительность катализатора **Cr2** вдвое превышала производительность катализатора **Cr1** в гомополимеризации этилена. В сополимеризации этилена с гексеном-1 бис(инденильный) комплекс **Cr2** также продемонстрировал максимальную активность; предполагается, что повышенная активность этого комплекса обусловлена его димерной природой. Для всех трех комплексов наблюдалось образование гомополимера этилена, а возможные причины различий в химическом поведении мономерных и димерных хромоценов при реакции с силикагелем обсуждаются в работе¹.

Ключевые слова: катализаторы Union Carbide, нанесенные катализаторы, полиэтилен, силикагель, хромоцены

DOI: 10.7868/S3034562625060082

Согласно актуальным оценкам, мировой объем производства полиэтиленов (ПЭ) различных марок в 2025 г. достиг величины ~120 млн т в год [1], что делает ПЭ наиболее массовым полиолефином [2, 3]. Современная индустрия ПЭ использует технологии свободно-радикальной гомополимеризации и координационной (со)полимеризации этилена и α -олефинов. В координационной (со)полимеризации этилена широко применяют титан-магниево-хромовые катализаторы Циглера–Натты [2, 4, 5], оксидно-хромовые ка-

тализаторы [2, 6, 7], а также металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы на основе комплексов металлов 4 группы [2, 4, 8]. Помимо оксидно-хромовых катализаторов в полиолефиновой индустрии нашли применение и нанесенные хромовые катализаторы, получаемые взаимодействием хромоцена ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Cr (**Cr1**) с предварительно прокаленным мезопористым силикагелем ($m\text{SiO}_2$) — так называемые катализаторы Union Carbide (UC, рис. 1а) [9].

Механизм иммобилизации **Cr1** основан на его взаимодействии с поверхностными $\equiv\text{Si-OH}$ -фрагментами, концентрация которых воздей-

¹Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125060082

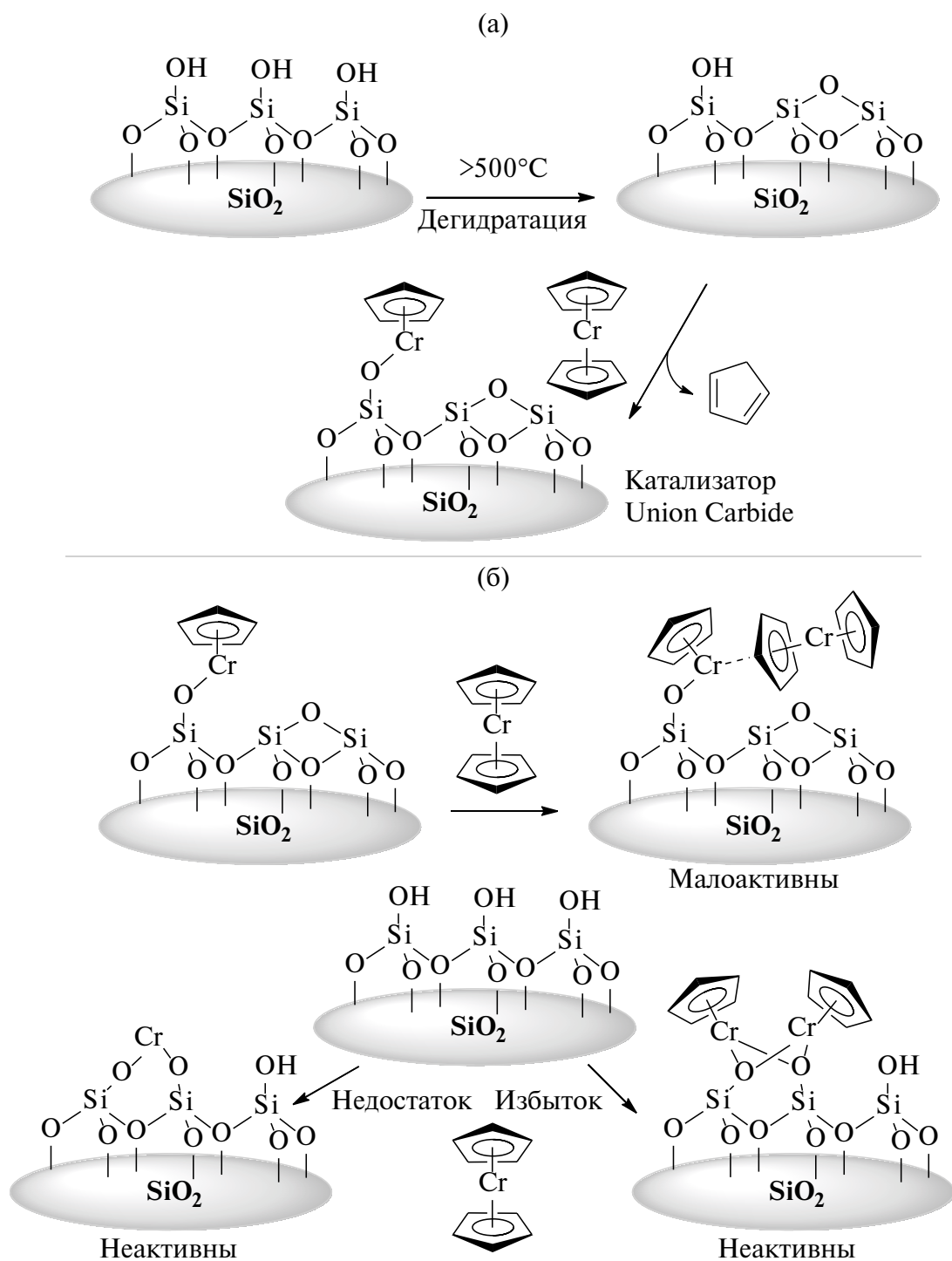


Рис. 1. Хромовые катализаторы Union Carbide (UC): (а) приготовление нанесенных катализаторов; (б) формирование малоактивных и неактивных частиц в зависимости от концентраций $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп на поверхности $m\text{SiO}_2$ и CrI в растворе, используемом для нанесения.

ствуется на свойства катализатора: при низкой концентрации силанольных групп избыток **Cr1** связывается с иммобилизованными центрами ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{CrO-Si}\equiv$, что приводит к снижению активности катализатора (рис. 16) [10, 11]. При высоких концентрациях $\equiv\text{Si-OH}$ также может происходить полный гидролиз **Cr1**, а также образование биядерных комплексов (рис. 16) [12]; эти процессы приводят к образованию неактивных частиц [13]. Концентрацию силанольных групп на поверхности $m\text{SiO}_2$ регулируют режимом предварительной термообработки носителя [14, 15]. Для приготовления катализаторов типа UC обычно используют $m\text{SiO}_2$, прокаленный при повышенных температурах ($>500^\circ\text{C}$) [13].

Ранее в качестве прекатализаторов типа UC были исследованы различные комплексы хрома(II) с η^5 -лигандами. Было показано, что введение алкильных или арильных заместителей в C_5H_5 -фрагмент комплекса приводит к снижению активности катализаторов в полимеризации этилена [16]. Данные о каталитической активности бис(инденильного) комплекса **Cr2** фрагментарны; в отдельных экспериментах в присутствии молекулярного водорода катализатор на основе **Cr2** уступал по активности катализатору на основе **Cr1** [17]. Вместе с тем в работе [17] показано, что катализатор на основе **Cr2** обладает более высокой термической стабильностью по сравнению с катализатором на основе **Cr1**; этот факт объясняется более сильной склонностью инденильного лиганда выступать в качестве донора, что приводит к стабилизации активных центров катализатора.

Мы предположили, что различие в каталитических свойствах **Cr1** и **Cr2** может быть обусловлено другими факторами — например, установленной в ходе более поздних исследований качественной разницей в молекулярной структуре этих комплексов, имеющих мономерную (**Cr1**) [18] и димерную (**Cr2**) [19] природу.

Экспериментальная проверка этого предположения являлась целью настоящего исследования. В данной работе представлены результаты сравнительного изучения каталитического поведения комплексов **Cr1**, **Cr2** и мономерного бис(η^5 -1-метиленденил)хрома(II) (**Cr3**) в полимеризации этилена, в результате которого была выявлена более высокая активность **Cr2** по сравнению с **Cr1** и **Cr3**, что указывает на перспективность использования биядерных (и даже

полиядерных) комплексных соединений хрома при получении катализаторов полимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и реагенты

Толуол, *n*-гексан ($>99\%$, Компонент-Реактив) кипятили над Na и перегоняли в атмосфере аргона. ТГФ ($>99\%$, Компонент-Реактив) кипятили над Na в присутствии бензофенона и перегоняли в атмосфере аргона. Гексен-1 ($>99\%$, Sigma-Aldrich) хранили над Na фольгой. Дициклопентадиен, 1*H*-инден, NaN, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, иодметан, раствор *n*-бутиллития в гексане (2,5 М) и раствор триизобутилалюминия $^i\text{Bu}_3\text{Al}$ (1М в гептане) производства компании Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Для приготовления нанесенных катализаторов был отобран микросферический $m\text{SiO}_2$ марки ES70 (Ecovyst, США). Этилен марки 3,5 (99,95%, Линде газ) и водород (99,9999%, Линде газ) использовали без дополнительной очистки.

1-Метилинден был синтезирован по описанной методике [20]. Описанные в химической литературе методики синтеза комплексов **Cr1** [21], **Cr2** [17, 19] и **Cr3** [22] были оптимизированы; полученные комплексы очищены перекристаллизацией, их строение доказано элементным анализом и РСА (рис. Д1–Д3) (см. дополнительные материалы (ДМ) к работе).

Подготовка носителя и приготовление катализаторов

Термообработку исходного предварительно высушенного при 150°C $m\text{SiO}_2$ проводили с использованием вертикальной трубчатой печи (Henan Sante Furnace Technology Co., Ltd, КНР), в псевдооживленном слое в кварцевой трубке с пористым дном, диаметром 60 мм. Аргон дополнительно очищали посредством пропускания через колонку, заполненную кобальтовыми молекулярными ситами 3\AA , предварительно прокаленными при 320°C . Прокаливание $m\text{SiO}_2$ проводили при 700°C в течение 8 ч, после чего силикагель охлаждали до комнатной температуры, перемещали в сосуд Шленка, вакуумировали и заносили в бокс.

Прокаленный силикагель (0,5 г) помещали в сосуд Шленка, смачивали 3 мл толуола и нано-

силы рассчитанное количество комплекса хрома(II) (0,1 ммоль, что соответствует 1,0 мас.% Cr), растворенного в 2 мл толуола. Через 15 мин наблюдали практически полный переход окраски из раствора на силикагель (рис. Д4). Через 8 ч полученный катализатор центрифугировали, промывали толуолом (2 мл), пентаном (2 мл) и сушили в вакууме (0,1 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Анализ носителя и катализатора

Исследования носителя и нанесенных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием микроскопа Thermo Phenom XL G2 (Thermo Fisher Scientific, США), ускоряющее напряжение 15 кВ. Порошкообразный образец наносили на электропроводящую клейкую поверхность с последующим напылением тонкого слоя серебра.

Характеристики поверхности носителя определяли методом низкотемпературной азотной порометрии на анализаторе пористости Belsorp miniX (MicrotracBEL Corp., Япония). Расчет удельной площади поверхности проводили с использованием метода BET (Брунауэра–Эммета–Теллера) [23, 24]. Изотермы адсорбции получали при -196°C после дегазации образца при 350°C до остаточного давления 0,02 мм рт. ст в течение 4 ч. Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды) [25]. Характеристики пористости силикагеля ES-70: удельная площадь поверхности $S = 270 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_p = 1.58 \text{ мл/г}$, средний диаметр пор $d = 20 \text{ нм}$.

Содержание силанольных групп определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием TGA/DSC1 (Mettler Toledo, США) в диапазоне $20\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Расчет количества гидроксильных групп $n_{\text{ОН}}(\text{SiO}_2)$ проводили согласно формуле (1):

$$n_{\text{ОН}}(\text{SiO}_2) = 2n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(WL(T_0) - WL(T_{\text{final}}))}{100 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где $WL(T_0) - WL(T_{\text{final}})$ — потеря массы (мас.%) при разности температур $T_0 - T_{\text{final}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молярная масса воды, 18 Да.

Полимеризация этилена

Перед началом полимеризации термостатируемый стальной автоклав высокого давления объемом 500 мл (рис. Д5) вакуумировали (0,5 мм рт.ст.) при температуре 80°C в течение 1 ч. В аргоновом боксе отвешивали требуемое количество катализатора, переносили в стальную трубку, закрывающуюся с обеих сторон шаровыми кранами. Автоклав продували этиленом и в токе этилена присоединяли стальную емкость с катализатором. После этого автоклав вакуумировали в течение 10 мин, вводили свежеперегретый *n*-гептан (200 мл) и 0,3 мл VCl_3Al (1М). Для проведения полимеризации в присутствии сомомера в автоклав помещали 2 мл гексена-1. На этой стадии опционально вводили рассчитанный объем водорода. Далее, общее давление этилена повышали до 14 атм, увеличивая скорость перемешивания до 1000 об/мин с одновременным вводом катализатора. Полимеризацию проводили в течение 1 ч.

После окончания полимеризации стравливали избыточное давление и извлекали полиэтилен из автоклава. Полученный полимер выдерживали 2 ч в растворе 2 мл соляной кислоты в 300 мл метанола, фильтровали и промывали метанолом ($2 \times 150 \text{ мл}$). Полученный ПЭ высушивали в сушильном шкафу при 80°C в течение 6 ч.

Исследование (со)полимеров

Исследования полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью синхронного термогравиметрического анализатора NanJing Dazhan Testing Instrument DZ—STA200 в динамическом режиме нагревание—охлаждение в атмосфере аргона; скорость нагрева и охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температуры $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Показатель текучести расплава при высокой нагрузке (ПТР_{21,6}) полимеров определяли в соответствии с ASTM D1238 «Стандартный метод испытания для определения вязкости расплава термопластмасс» с использованием пластометра выталкивающего типа LR-A001-C (Lonroy Equipment Co., КНР) при температуре 190°C и нагрузке 21,6 кг.

Исследования методом гель-проникающей хроматографии проводили в 1,2,4-трихлорбензоле (135°C , скорость потока 1 мл/мин) с использо-

ванием интегрированного прибора Agilent 1260 Infinity II High Temperature GPC System (Agilent Technologies, США), оснащено предколонкой PLgel Olexis Guard 50×7.5 мм и колонкой PLgel Olexis 300×7.5 мм ($2 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^7$ Да), автоматическим пробоотборником и детектором показателя преломления. Измерения регистрировали с универсальной калибровкой по полистирольному стандарту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и структура прекатализаторов Cr1–Cr3

В синтезе прекатализаторов **Cr1**–**Cr3** были использованы реакции переметаллирования между C_5H_5Na , C_9H_7Na или $C_{10}H_9Na$ и хлоридами хрома (схема 1). Выбор хлорида хрома ($CrCl_3$ или $CrCl_2$) определяли доступностью реагентов: натриевые производные доступных циклопентадиена и 1*H*-индена вводили в реакцию с $CrCl_3$ в мольном соотношении 3 : 1; при этом один эквивалент натриевого производного выступал в качестве восстановителя Cr(III) до Cr(II). Синтез **Cr3** является двухстадийным, и с целью повышения суммарного выхода продукта в пересчете на исходный 1*H*-инден в реакцию вводили $CrCl_2$.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексов был выполнен с целью доказательства структуры полученных комплексов: сопоставле-

ние результатов анализа (рис. Д1–Д3, табл. Д1) с опубликованными ранее данными для комплексов **Cr1**, **Cr2** и **Cr3** [18, 19, 22] не выявило существенных различий.

Свойства носителя

Гранулометрический состав, морфология частиц и характеристики пористости носителя важны для получения нанесенных катализаторов, поскольку влияют на формирование активных центров на поверхности носителя и обеспечивают фрагментацию частиц носителя в ходе полимеризации [26].

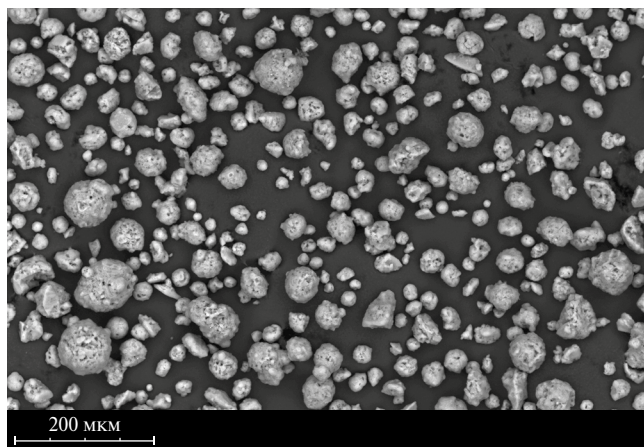


Рис. 2. Микрофотография образца силикагеля ES-70.

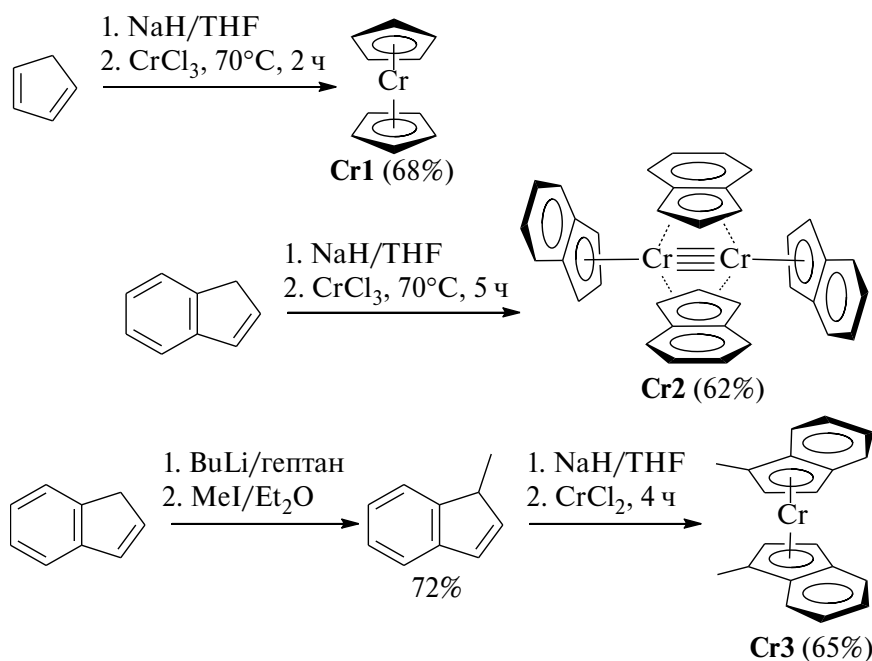


Схема 1. Синтез прекатализаторов Cr1–Cr3.

Силикагель ES-70 представляет собой мезопористый материал, широко используемый в приготовлении нанесенных катализаторов полимеризации олефинов. Анализ морфологии носителя (рис. 2) позволяет сделать вывод о микросферической форме частиц, имеющих широкое распределение по размеру. Содержание $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп в прокаленных образцах определяли с использованием ТГА [27]. Согласно полученным данным (рис. Д6), дегидратация ES-70 протекает в два этапа: на первом этапе (20–200°C) происходит удаление слабо связанной воды, на втором (>210°C) — дегидратация силанольных групп.

Изотермы адсорбции/десорбции силикагеля ES-70 соответствовали типу IV, характерному для микросферических мезопористых носителей [28]. Как было показано ранее [29], поверхностная концентрация $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп после прокаливания при 700°C обычно составляет $\sim 0,8$ ОН/нм². По данным ТГА, содержание силанольных фрагментов в прокаленном при 700°C силикагеле ES-70 составило 0,4 ммоль/г, что коррелирует с литературными данными.

Синтез катализаторов

Получение катализаторов типа УС основано на взаимодействии поверхностных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп предварительно прокаленного $m\text{SiO}_2$ с сэндвичевыми комплексами Cr(II). Реакция протекает достаточно быстро (несколько минут), ее визуальным признаком является переход окраски комплекса из раствора на носитель

(рис. Д4). Имобилизация комплексов **Cr1**, **Cr2** и **Cr3** из растворов в толуоле протекала с близкими скоростями, успешное нанесение комплексов подтверждалось полным переходом окраски из раствора на носитель.

Полимеризация этилена

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в суспензионной полимеризации этилена в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода и гексена-1. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Полимеризационные эксперименты на катализаторах, полученных с использованием **Cr1**, **Cr2** и **Cr3**, продемонстрировали, что наибольшей активностью в полимеризации этилена в отсутствие и в присутствии гексена-1 или H₂ обладал катализатор на основе биядерного комплекса **Cr2**. При этом катализаторы на основе моноядерных комплексов **Cr1** и **Cr3** демонстрировали сопоставимую активность в среде чистого этилена, 0,2 и 0,3 г_{ПЭ}/(мг_{кат}·ч) соответственно.

Для катализаторов на основе **Cr1** и **Cr2** наблюдали значительное повышение активности при введении гексена-1 в реакционную смесь, что, по всей видимости, связано с «эффектом сомомера». Данный эффект достаточно часто встречается как в металлоценовом, так и в хромовом катализе; при этом исследователи до сих пор не имеют четкого представления о природе этого эффекта. Одно из существующих объясне-

Таблица 1. Каталитические эксперименты по полимеризации этилена (гептан (200 мл), 14 атм этилена, 80°C, 0,3 мл ¹Bu₃Al (1М), перемешивание 1000 об/мин)

Прекатализатор	$n_{\text{Cr}},$ мкмоль	Гексен, мл	$V_{\text{H}_2},$ мл	Масса ПЭ, г	Активность $\Gamma_{\text{ПЭ}}/(\text{мг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$	$M_n^{1)}$	$\bar{M}_w^{1)}$	$T_{\text{пл}},$ °C ²⁾	ПТР _{21,6} , г/10 мин
Cr1	9,6	—	—	11,9	0,2	—	—	137,3	—
Cr1	4,8	2	—	18,8	0,8	—	—	136,3	—
Cr1	4,8	2	200	8,5	0,3	373,1	4,9	136,5	—
Cr2	9,6	—	—	32,6	0,7	—	—	133,9	—
Cr2	4,8	2	—	37,1	1,5	—	—	133,9	—
Cr2	4,8	2	200	10,2	0,4	79,9	17,4	135,8	0,9
Cr3	9,6	—	—	17,0	0,3	—	—	139,8	—
Cr3	4,8	2	—	3,3	0,1	—	—	139,5	—
Cr3	4,8	2	200	<1	0	—	—	—	—

Условия полимеризации: ¹⁾ По данным ГПХ. ²⁾ По данным ДСК.

ний эффекта сомономера основано на предположении о том, что введение сомономера (появление короткоцепочечных разветвлений) снижает кристалличность ПЭ, что, в свою очередь, облегчает диффузию этилена к активным центрам полимеризации [30]. Для катализатора на основе **Cr3** при проведении сополимеризации этилена/гексена-1 эффекта сомономера не наблюдалось, катализатор демонстрировал крайне низкую активность, 0,1 г_{ПЭ}/(мг_{кат}·ч).

Полученные образцы полиэтиленов характеризовались небольшим изменением температуры плавления при введении сомономера (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии или незначительной степени внедрения гексена-1 в полимерную цепь. Вид кривых ДСК не позволяет оценить степень внедрения гексена-1 — более того, для **Cr2** в присутствии сомономера и H₂ образовывался полимер с более высокой $T_{пл}$. В любом случае величина $T_{пл}$ полученных ПЭ превышала величину температуры плавления этилен-гексеновых ЛПЭНП (<130°C).

Введение водорода приводило к снижению активности катализаторов; при этом активности катализаторов на основе **Cr1** и **Cr2** были сопоставимы и составляли 0,3 и 0,4 г_{ПЭ}/(мг_{кат}·ч), а активность катализатора на основе **Cr3** была близка к нулю. Данный экспериментальный факт согласуется с тем, что катализаторы УС демонстрируют отклик на водород. Уникальной особенностью катализаторов на основе **Cr1** является крайне высокая скорость реакции передачи цепи на водород. Введение водорода приводит к полиэтилену, в структуре которого практически отсутствуют концевые двойные связи. В то же время в аналогичных условиях оксидно-хромовые

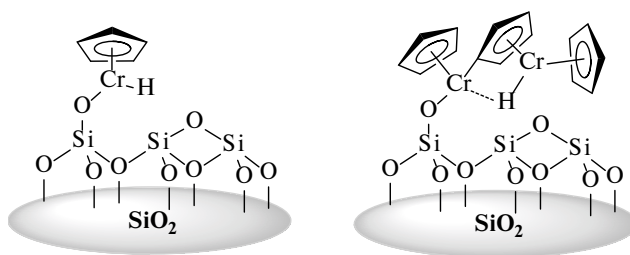


Схема 2. Гидридные комплексы Cr(III), предложенные ранее в качестве активных частиц катализаторов УС [32].

катализаторы и катализаторы Циглера–Натты образуют полимеры со значительной степенью ненасыщенности концевых групп [31].

В недавнем исследовании [32] было показано, что активными частицами катализаторов УС могут являться биметаллические смешанно-лигандные гидридные комплексы Cr(III) (схема 2). Формирование подобных центров при использовании **Cr1** требует использования высоких концентраций прекатализатора; кроме того, на начальной стадии образуются малоактивные комплексы Cr(II) (рис. 16).

При этом исследование катализаторов с различным содержанием **Cr1** методом ИК-спектроскопии продемонстрировало, что гидридные комплексы хрома(III), предположительно являющиеся активными центрами, образуются в достаточном количестве только при концентрации прекатализатора, превышающей 1%. В работе [32] также было показано, что подобные гидридные комплексы могут образовываться посредством C–H-активации циклопентадиенильного лиганда на поверхности силикагеля, о чем свидетельствовали каталитические эксперименты с пердейтерированным **Cr1** в роли прекатализатора. С помощью метода ИК-спектроскопии образцов катализаторов также была показана возможность активации связи C–H циклопентадиенильного кольца. В спектре появлялась дополнительная полоса, соответствующая группам Si–OD на поверхности носителя. Также было показано, что подобный процесс может протекать только для хемосорбированной молекулы хромоцена: при полимеризации этилена на катализаторе, содержащем 0,25% (C₅D₅)₂Cr и 0,75% (C₅H₅)₂Cr, в ИК-спектре наблюдались лишь следовые количества концевых –CH₂D-групп, тогда как после полимеризации дейтерирован-

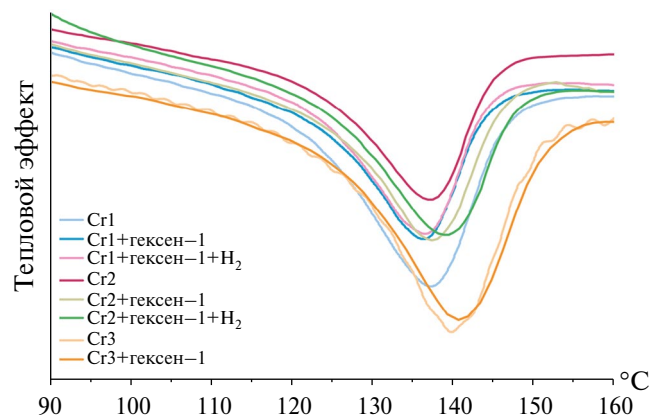


Рис. 3. Вид ДСК-кривых полученных полиэтиленов.

ного этилена наблюдались в основном концевые $-\text{CD}_2\text{H}$ -группы.

Дальнейшие квантово-химические расчеты, приведенные в работе [32], указывают на то, что гидридные комплексы получаются после взаимодействия координационно ненасыщенного атома хрома фрагмента $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{CrO}-\text{Si}\equiv$ с хемосорбированной молекулой **Cr1** с образованием связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ (эндотермический и эндергонический процесс). Далее происходит $\text{C}-\text{H}$ -активация и образуются димерные мостиковые гидриды, которые в последствии реагируют с остаточными гидроксильными группами на поверхности силикагеля и распадаются на соответствующие мономерные гидриды, являющиеся активными центрами (схема 3). Предполагается, что дальнейшая полимеризация протекает по стандартному механизму Косси–Арлмана [32].

Результаты экспериментов по полимеризации указывают на более высокую активность катализатора, приготовленного с использованием биядерного комплекса **Cr2**. В исследованном ряду катализатор на основе **Cr3** продемонстрировал наименьшую активность, что подтверждает несостоятельность высказанной ранее гипотезы о стабилизации каталитического центра при замене цикlopentadiенильного лиганда на более донорный инденильный лиганд.

С учетом сравнительно низких концентраций прекатализаторов в растворе и содержания Cr

в катализаторах (1,0 мас.%) можно предположить, что биядерный комплекс **Cr2** взаимодействует с изолированными силанольными группами $m\text{SiO}_2$ с образованием мостиковых биядерных частиц (схема 4), близких по структуре описанному ранее комплексу состава $[(\eta^5-\text{C}_9\text{H}_7)_2-\mu-(\eta^3-\text{C}_9\text{H}_7)-\mu-\text{Cl}]\text{Cr}_2$ [19]. Также можно предположить, что полимеризация этилена на катализаторе, содержащем **Cr2**, вполне может протекать по механизму, аналогичному представленному на схеме 3. При этом для образования гидридных комплексов не требуется участие второй молекулы источника хрома, так как комплекс **Cr2** изначально представляет собой димер. Применение комплекса с димерной структурой в качестве прекатализатора, вероятнее всего, позволяет избежать энергетически невыгодной стадии образования связи $\text{Cr}-\text{Cr}$, что, в свою очередь, приводит к более высокой активности катализатора при небольших концентрациях **Cr2**.

Таким образом, нанесением сэндвичевых комплексов хрома(II) — производных цикlopentadiена-1,3 (**Cr1**), 1*H*-индена (**Cr2**) и 3-метил-1*H*-индена (**Cr3**) — на поверхность прокаленного при 700°C мезопористого силикагеля ES-70 нами были приготовлены катализаторы с содержанием Cr 1 мас.%. В ходе сравнительных экспериментов по суспензионной полимеризации этилена было показано, что катализатор на основе **Cr2** демонстрирует наибольшую активность.

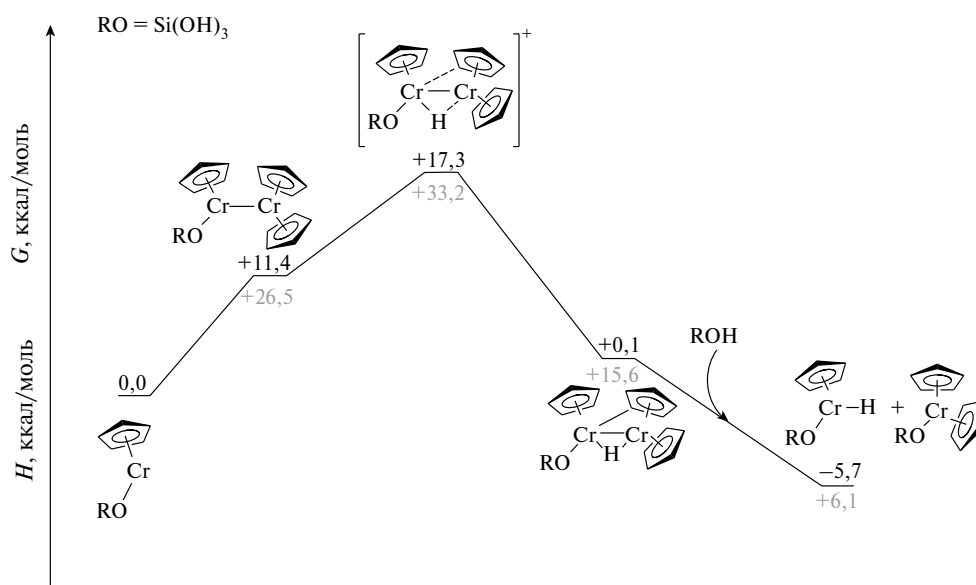


Схема 3. Механизм образования гидридных комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ на поверхности катализатора на основе **Cr1** [32].

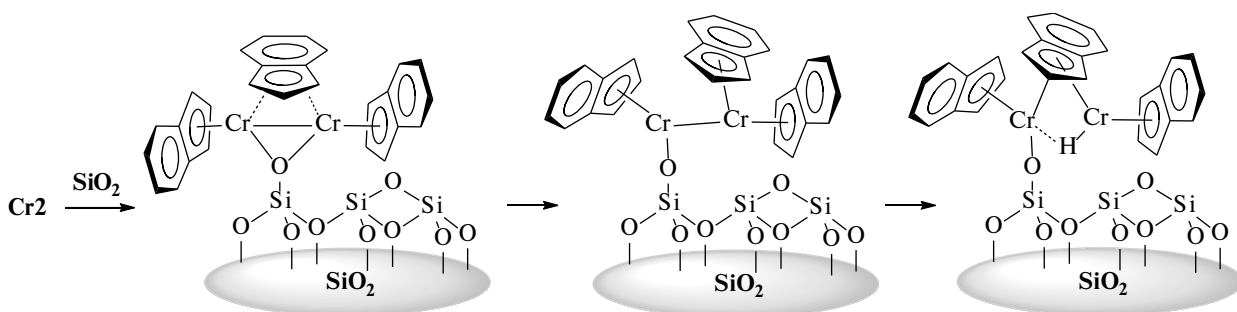


Схема 4. Предполагаемый механизм образования димерных гидридных комплексов Cr(III) катализатором на основе Cr2.

С учетом предложенной ранее концепции двухцентрового механизма полимеризации этилена [32] можно предположить, что именно биядерная природа комплекса **Cr2**, способствующая формированию биядерных активных комплексов, является причиной более высокой активности катализатора на основе **Cr2** по сравнению со стандартным катализатором УС на основе **Cr1**.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И.Э. Нифантьев является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия»; в остальных авторами заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Овчинникова Валерия Игоревна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7859-0376>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., профессор, зав. лабораторией, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

Комаров Павел Денисович, н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4181-5022>

Миняев Михаил Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4089-3697>

Ивченко Павел Васильевич, д.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0002-0181-5952

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Market volume of polyethylene worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030. Statista. <https://www.statista.com/statistics/1245162/polyethylene-market-volume-worldwide/> (дата обращения: 15.09.2025).
2. Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 25. ID e00188. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>
3. Global Polyolefins Market Snapshot. FGE Nexant. <https://www.nexanteca.com/blog/202410/global-polyolefins-market-snapshot> (дата обращения: 18.10.2025).
4. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. Polyolefins, a success story // Polymers. 2017. V. 9. № 6. ID 185. <https://doi.org/10.3390/polym9060185>
5. Nifant'ev, I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. Transition metal-(μ-Cl)-aluminum bonding in α-olefin and diene chemistry // Molecules. 2022. V. 27. № 21. ID 7164. <https://doi.org/10.3390/molecules27217164>
6. McDaniel M.P. Controlling polymer properties with the Phillips chromium catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 9. P. 1559–1564. <https://doi.org/10.1021/ie00081a001>
7. Nifant'ev I., Komarov P., Sadrtidinova G., Safronov V., Kolosov N., Ivchenko P. Mechanistic insights of ethylene polymerization on Phillips chromium catalysts // Polymers. 2024. V. 16. № 5. ID 681. <https://doi.org/10.3390/polym16050681>
8. Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A., Kaminsky W., Aravind P.V., Yehye W.A. The Influence of Ziegler–Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability // Materials. 2014. V. 7. № 7. P. 5069–5108. <https://doi.org/10.3390/ma7075069>

9. *Hoganson C.W., Doren D.J., Theopold K.H.* Selectivity in the polymerization of olefins with cyclopentadienyl chromium catalysts: A density functional study // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 2. P. 566–572. <https://doi.org/10.1021/ma035080g>
10. *Zecchina A., Spoto G., Bordiga S.* Interaction of chromocene with the silica surface, and structure of the active species for ethene polymerization // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. V. 87. P. 149–160. <https://doi.org/10.1039/dc9898700149>
11. *Schnellbach M., Köhler F.H., Blümel J.* The Union Carbide catalyst ($\text{Cp}_2\text{Cr} + \text{SiO}_2$), studied by solid-state NMR // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 520. № 1–2. P. 227–230. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(96\)06295-x](https://doi.org/10.1016/0022-328x(96)06295-x)
12. *Ellis P.J., Joyner R.W., Maschmeyer T., Masters A.F., Niles D.A., Smith A.K.* An EXAFS investigation of chromocene on silica using empirical, semi-empirical and *ab initio* methods // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 111. № 3. P. 297–305. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00012-x](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00012-x)
13. *Karol F.J., Wu C., Reichle W.T., Maraschin N.J.* Role of silanol groups in formation of supported chromocene catalysts // *J. Catal.* 1979. V. 60. № 1. P. 68–76. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90068-x](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90068-x)
14. *Gallas J.-P., Goupil J.-M., Vimont A., Lavalley J.-C., Gil B., Gilson J.-P., Miserque O.* Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and *in situ* thermogravimetry // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 10. P. 5825–5834. <https://doi.org/10.1021/la802688w>
15. *Ide M., El-Roz M., De Canck E., Vicente A., Planckaert T., Bogaerts T., Van Driessche I., Lynen F., Van Speybroeck V., Thybault-Starzyk F., Van Der Voort P.* Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 2. P. 642–650. <https://doi.org/10.1039/c2cp42811c>
16. *Messere R., Noels A.F., Dournel P., Breulet J.* Derivatives of chromocene in ethylene polymerisation. In: *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes* / Ed.Y. Imamoglu, NATO ASI Series. Springer, Dordrecht. 1998. V. 506. P. 393–401. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5188-7_24
17. *Karol F.J., Munn W.L., Goeke G.L., Wagner B.E., Maraschin N.J.* Supported bis(indenyl)– and bis(fluorenyl)–chromium catalysts for ethylene polymerization // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. № 4. P. 771–778. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160405>
18. *Flower K.R., Hitchcock P.B.* Crystal and molecular structure of chromocene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{Cr}$ // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 507. № 1–2. P. 275–277. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(95\)05747-d](https://doi.org/10.1016/0022-328x(95)05747-d)
19. *Heinemann O., Jolly P.W., Krüger C., Verhovnik G.P.J.* Bis(indenyl)chromium is a dimer // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 26. P. 5462–5463. <https://doi.org/10.1021/om960899m>
20. *Grimmer N.E., Coville N.J., Koning C.B., Smith J.M., Cook L.M.* Zirconium bis-indenyl compounds. Synthesis and X-ray crystallography study of 1- and 2-substituted bis(R-indenyl)zirconium dichloride metallocenes // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 616. № 1–2. P. 112–127. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)00570-2](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)00570-2)
21. *Wilkinson G.* Cyclopentadienyl compounds of chromium, molybdenum and tungsten // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 1. P. 209–211. <https://doi.org/10.1021/ja01630a053>
22. *Meredith M.B., Crisp J.A., Brady E.D., Hanusa T.P., Yee G.T., Brooks N.R., Kucera B.E., Young V.G.* High-Spin and spin-crossover behavior in monomethylated bis(indenyl)chromium(II) complexes // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 21. P. 4945–4952. <https://doi.org/10.1021/om060534u>
23. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
24. *Bae Y.-S., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q.* Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 8. P. 5475–5483. <https://doi.org/10.1021/la100449z>
25. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 1. P. 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
26. *Severn J.R.* Recent developments in supported polyolefin catalysts: A Review. In: *Multimodal Polymers with Supported Catalysts* / Eds. A.R. Albunia, F. Prades, D. Jeremic. Cham: Springer, 2019. P. 1–54. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03476-4_1
27. *Ek S., Root A., Peussa M., Niinistö L.* Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results // *Thermochim. Acta*. 2001. V. 379. № 1–2. P. 201–212. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00618-9)
28. *Bardestani I.R., Patience G.S., Kaliaguine S.* Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements — BET, BJH, and DFT // *Canad. J. Chem. Eng.* 2019. V. 97. № 11. P. 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

29. *Comas-Vives A.* Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, *ab initio* atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 10. P. 7475–7482.
<https://doi.org/10.1039/c6cp00602g>
30. *McDaniel M.P., Schwerdtfeger E.D., Jensen M.D.* The «comonomer effect» on chromium polymerization catalysts // *J. Catal.* 2014. V. 314. P. 109–116.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.002>
31. *Karol F.J., Karapinka G.L., Wu C., Dow A.W., Johnson R.N., Carrick W.L.* Chromocene catalysts for ethylene polymerization: Scope of the polymerization // *J. Polym. Sci. A-1: Polym. Chem.* 1972. V. 10. № 9. P. 2621–2637.
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.150100910>
32. *Trummer D., Nobile A.G., Payard P.-A., Ashuiev A., Kakiuchi Y., Klose D., Jeschke G., Copéret C.* Union carbide polymerization catalysts: from uncovering active site structures to designing molecularly-defined analogs // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 37. P. 11091–11098.
<https://doi.org/10.1039/d2sc04235e>