

# 新型 Ni 催化剂催化乙烯聚合的中性机理\*

刘佳雯<sup>1</sup> 刘 颖<sup>1\*\*</sup> 杨小震<sup>2</sup> 刘 跃<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080) (<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 用密度泛函理论中的 B3LYP/LANL2MB 方法,研究了 Ni-水杨亚胺催化剂催化乙烯聚合的中性反应机理并和阳离子活性中心的催化反应机理进行了比较.计算结果表明,整个中性催化机理类似于阳离子催化机理,但是也有不同.两种机理都是从带空位的活性催化剂开始,乙烯以垂直于催化剂平面的方式占据空位,为了有利于甲基的迁移,乙烯向甲基的方向旋转 90°,形成四元环过渡态.插入反应发生后, Ni 和  $\beta$ -C 之间形成一种氢桥键,协助新空位的形成,实现链的增长.乙烯与中性活性中心的相互作用远远强于乙烯与阳离子活性中心的相互作用.中性催化机理较阳离子催化机理容易引发.阳离子催化的过渡态所需的活化能比中性催化所需的活化能低,表明阳离子反应机理比中性反应机理容易进行,甲基在中性催化过渡态中的迁移明显不同于在酸性催化过渡态中的迁移.  $\beta$ -agostic 相互作用在中性催化反应机理中,在主导烷基给合物中 Ni 所带的电荷方面,起着关键性的作用.

**关键词** 中性催化机理, 阳离子催化机理, 乙烯聚合, 密度泛函

前过渡金属茂催化剂<sup>[1-3]</sup>或以二亚胺为配体的后过渡金属催化剂<sup>[4,5]</sup>具有很好的烯烃聚合催化活性,由 2,6-二取代亚胺基吡啶作为三齿配体(多亚胺催化剂)与铁或钴形成的配合物 I (图 1)<sup>[6-8]</sup>,也有极高的催化活性,而且产物(茂催化剂、多亚胺催化剂)属于高度线性,具有分子量高的特点.这些催化剂产生的是阳离子活性中心,必须在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)存在下才能起到催化作用,催化条件苛刻,还会遇到离子配对问题.为了避免上述问题,人们以水杨醛亚胺为骨架制备了一类中性催化剂 II (图 1),能够避免助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的使用. Grubbs 等<sup>[9]</sup>证实

一些中性水杨亚胺 Ni(II)化合物的催化活性可以与茂和二酰亚胺化合物的催化活性相匹敌.这类新型催化剂的主要优势在于它们产生一个中性活性中心,催化机理应该是中性机理.因为镍有三价状态,一些金属镍有机化合物作为烯烃聚合催化剂,有的是阳离子催化聚合机理,因而三价镍作为活性中心的阳离子机理也是需要考虑的机理.我们在烯烃的阳离子催化聚合机理研究<sup>[10-12]</sup>的基础上,从模型催化剂 III (图 1) 出发,对催化烯烃聚合的中性反应机理进行了理论研究,同时对两种催化反应机理进行了比较.

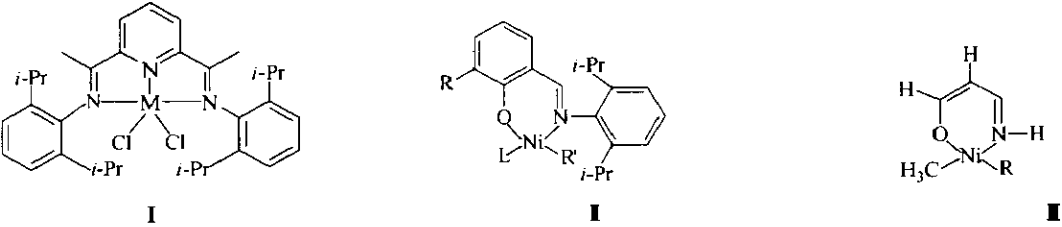


Fig. 1 Real catalysts and their model

(I) M = Fe, Co; (II) R = 9-Anthracene, triphenylmethyl, meta-terphenyl; R' = CH<sub>3</sub>, Ph; L = CH<sub>3</sub>CN, Ph<sub>3</sub>P; (III) R = Cl, Ph<sub>3</sub>P

## 1 计算方法

全部计算利用 Gaussian98 程序,采用密度泛

函 B3LYP 方法<sup>[13-16]</sup>,在 LanL2MB 基组上对反应物、中间体、过渡态的结构进行了几何构型全优化振动分析和 IRC 反应路径计算.

\* 2003-04-09 收稿, 2003-06-05 修稿;黑龙江省自然科学基金资助项目(基金号 BO313)和黑龙江省教育厅科学技术研究项目(项目号 10531081); \*\* 通讯联系人

## 2 结果与讨论

用量子化学中的密度泛函 B3LYP 方法, 对在助催化剂下产生阳离子催化活性中心的后过渡金属催化剂催化乙烯聚合的阳离子机理进行了研究<sup>[10,11]</sup>, 又对中性水杨醛亚胺催化剂的中性反应机理进行了研究, 此中性反应机理类似阳离子机理, 为  $1a \rightarrow 2a \rightarrow 3a \rightarrow TS(2a-4a) \rightarrow 4a \rightarrow 5a$  (阳离子机理

中涉及的相应的构型用不带 a 的数字表示). 两者的催化的反应过程基本上是一致的, 都是从带空位的四边形配合物结构(1a)开始, 乙烯以垂直于催化剂平面的方式占据空位(2a), 然后向甲基的方向旋转 90° 得到(3a), 之后形成插入反应的过渡态[TS(2a-4a)]. 插入反应发生后(4a), Ni 和  $\beta$ -C 上的 H 之间形成一种 Agostic 相互作用(5a), 协助新空位的形成, 实现链的增长(如图 2 所示).

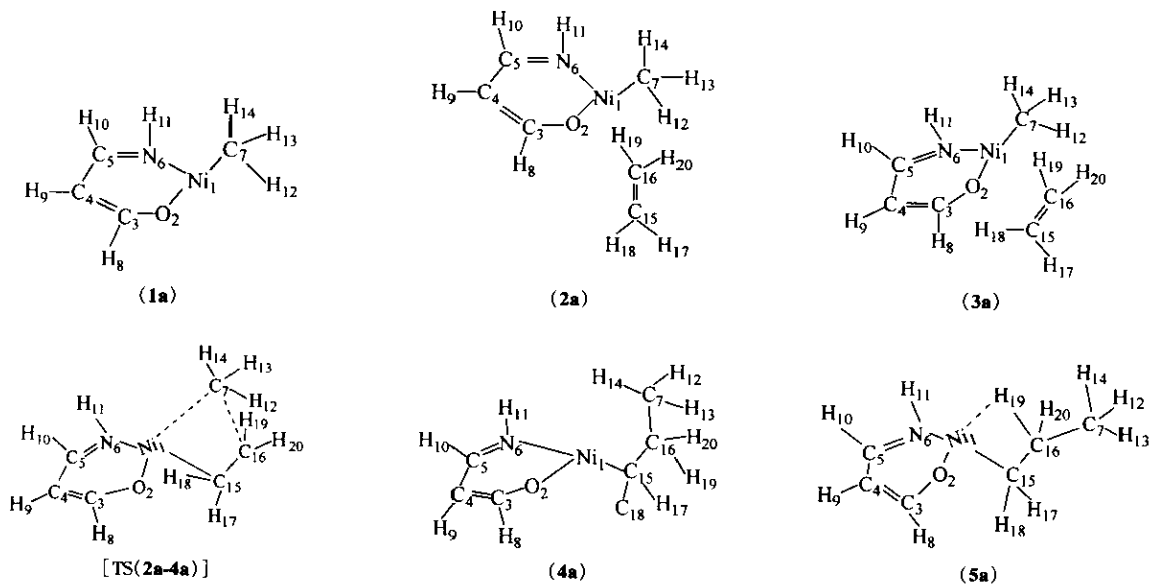


Fig. 2 Neutral mechanism of ethylene polymerization by Ni(II) salicylidamine complexes

### 2.1 机理及结构

阳离子催化机理需要助催化剂, 在助催化剂的作用下产生一个阳离子活性中心(各优化立体结构如图 3). 改变催化剂上的取代基, 烯烃聚合的电中性机理不需要助催化剂甲基铝氧烷<sup>[9]</sup>, 当加入乙烯单体后, 非螯合配体  $Ph_3P$  以自由单体的形式首先离去, 产生一个中性的活性中心. 无论哪种反应机理, 都形成一个带空位四边形结构 1a (1) (如图 2). 计算表明, 由于甲基处于 Ni—O 的对位, 使 Ni—O 键长于 Ni—N, 甲基的 3 个 C—H 键中, 其中 C<sub>7</sub>—H<sub>12</sub> 键处于 T 形平面内. 在结构 1 中, C<sub>7</sub>—H<sub>12</sub> 键比另外两个 C—H 键更长; 在结构 1a 中, C<sub>7</sub>—H<sub>12</sub> 键比另外两个 C—H 键长约 0.001 nm (各种物种构型的几何参数见表 1), 表明在两种结构中 C<sub>7</sub>—H<sub>12</sub> 键均与金属镍之间存在着一种较弱的  $\alpha$ -agostic 相互作用, 但在 1 中形成的  $\alpha$ -agostic 相互作用要比 1a 中的稍强一些. 由于空间位阻的作用, 乙烯是以垂直于 (NH=CH—CH=CH—O)Ni 平面的方式与 1 进行配位, 形成  $\pi$  络合物 2a(2). 由于乙烯的配位, 使

2a(2) 中的 Ni—N、Ni—O 和 Ni—C<sub>7</sub> 键相对于 1a (1) 中相应的键都有所伸长, 烯烃中的双键键长在 2a 和 2 中分别为 0.1372 nm 和 0.1374 nm, 与同等水平优化得到的自由乙烯的双键键长 0.1332 nm 相比分别伸长了 0.004 nm 和 0.0042 nm, 说明乙烯已经开始被活化. 为了完成烯烃的插入, 乙烯要翻转到 (NH=CH—CH=CH—O)Ni 平面内. 经优化分别得到过渡态 TS(2a-4a) 和 TS(2-4), 经振动分析可知它们仅有一个虚频率, 分别为  $403.1i \text{ cm}^{-1}$  和  $361.7i \text{ cm}^{-1}$ . 在过渡态 TS(2a-4a) 和 TS(2-4) 中, C<sub>15</sub>—C<sub>16</sub> 的键长分别为 0.1401 和 0.1403 nm, 比构型 2a 和 2 中 C<sub>15</sub>—C<sub>16</sub> 均伸长了 0.0029 nm, 表明 C<sub>15</sub> 和 C<sub>16</sub> 之间键的性质已经开始发生质的变化, 由双键向单键转化. Ni—C<sub>7</sub> 键分别由构型 2a 和 2 中的 0.1956 和 0.1926 nm, 伸长为 0.2086 和 0.2030 nm, 过渡态中 Ni—N 键长于 Ni—O 键, 与 1a(1)、2a(2) 的情况相反, 这些都表明了甲基向乙烯迁移的过渡, 使催化剂中的烷基向 Ni—N 键对位转移. 在构型 2a 和过渡态 TS(2a-4a) 之间优化收敛得到二级鞍点 3a, 通过振动分析可知 3a 具

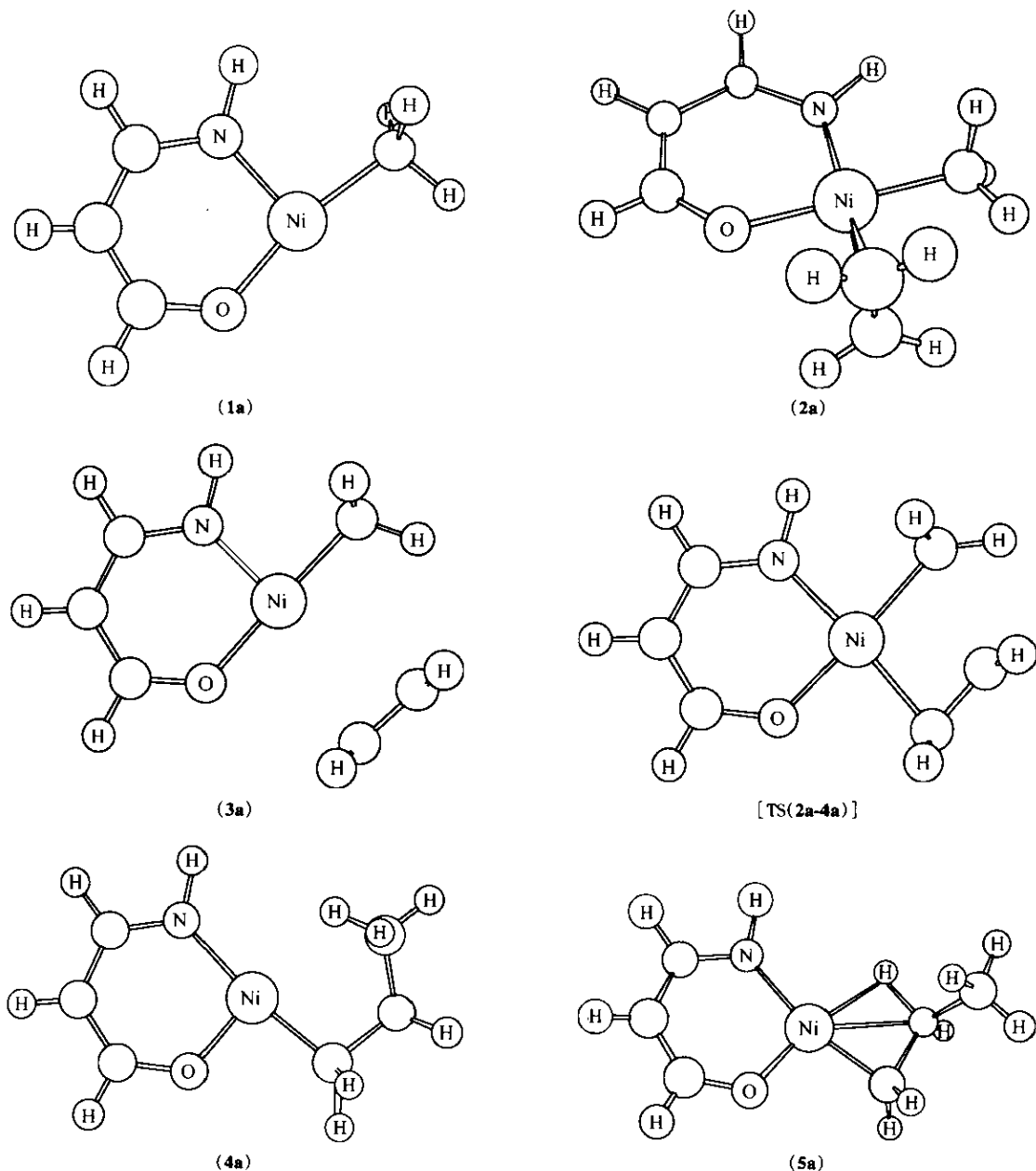


Fig. 3 Optimized geometry of various compounds in the neutral mechanism

有两个虚频,分别为  $63.95\text{ i cm}^{-1}$ 、 $48.84\text{ i cm}^{-1}$ 。在  $2\mathbf{a} \rightarrow 3\mathbf{a} \rightarrow \text{Ts}(2\mathbf{a}-4\mathbf{a})$  反应过程中,乙烯为了翻转到  $(\text{NH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O})\text{Ni}$  平面内,  $\text{Ni}-\text{C}^{\text{olefin}}$  首先伸长形成  $3\mathbf{a}$ ,然后缩短形成过渡态  $\text{TS}(2\mathbf{a}-4\mathbf{a})$ 。内禀反应坐标(IRC)分析表明  $\text{TS}(2\mathbf{a}-4\mathbf{a})$  连结  $4\mathbf{a}$  并且经过  $3\mathbf{a}$  连接到  $2\mathbf{a}$ 。在阳离子催化机理中,在优化过渡态  $\text{TS}(2-4)$  的同时,也得到了构型  $3$ ,经振动分析得到一个虚频,频率为  $37.91\text{ cm}^{-1}$ ,说明构型  $3$  也是一个过渡态,内禀反应坐标(IRC)分析表明  $3$  是连接两个  $180^\circ$  关系的  $2$  之间的过渡态,即乙烯在垂直于催化剂平面上进行翻转的过渡态。经过渡态完成甲基的迁移得到构型  $4\mathbf{a}$ ( $4$ ),在  $4$  的末端甲基上的  $3$  个  $\text{C}-\text{H}$  键中,  $\text{C}_7-\text{H}_{13}$  和  $\text{C}_7-\text{H}_{14}$  键比另一

个  $\text{C}_7-\text{H}_{12}$  键长  $0.0016$  和  $0.0017\text{ nm}$ ,说明  $\text{Ni}$  与  $\text{H}_{13}$  和  $\text{H}_{14}$  之间存在着弱的  $\gamma$ -agostic 相互作用,而在  $4\mathbf{a}$  的末端甲基的  $3$  个  $\text{C}-\text{H}$  键中,只有  $\text{C}_7-\text{H}_{14}$  比另两个  $\text{C}-\text{H}$  键长,表明  $\text{Ni}$  只与  $\text{H}_{14}$  之间存在着弱的  $\gamma$ -agostic 相互作用。此时,  $\text{C}_{15}-\text{C}_{16}$  键已经完全转化为单键的属性。在  $4\mathbf{a}$  和  $4$  中,  $\text{Ni}-\text{N}$  键明显长于  $\text{Ni}-\text{O}$  键,是由于乙烯插入已经发生,丙基处于  $\text{Ni}-\text{N}$  的对位。在乙烯聚合的过程中,烷基是交替地出现在  $\text{Ni}-\text{O}$  和  $\text{Ni}-\text{N}$  键的对位,实现链增长。 $4\mathbf{a}$ ( $4$ ) 中末端甲基绕着  $\text{C}_{15}-\text{C}_{16}$  键旋转形成  $\beta$ -agostic 配合物  $5\mathbf{a}$ ( $5$ ),  $5\mathbf{a}$ ( $5$ ) 是最稳定的构型,在  $5\mathbf{a}$  和  $5$  中  $\text{C}_{16}-\text{H}_9$  键为  $0.1186$  和  $0.1163\text{ nm}$ ,比典型

的 C—H 键 0.109 nm 长 0.0096 和 0.0073 nm, 说明与 Ni 存在着很强的 Agostic 相互作用. Ni—H<sub>9</sub> 的距离比较短, 为 0.1785 和 0.1861 nm, 这些数据表明在 **5a** 和 **5** 中存在着很强的 β-agostic 相互作用. 从图 4 可知, 两种反应机理的决速步骤是 **2a**→Ts (2a-4a)→**4a** 和 **2**→Ts (2-4)→**4**, 即烯烃插入 Ni—烷基键的步骤. 此反应机理与 Grubbs 的假设相符<sup>[9]</sup>.

**Table 1** Bond lengths of reactant, intermediates, second order saddle point, and transition state in the Ni-catalyzed reaction of ethylene polymerization (B3LYP/LANL2MB, bond length unit: nm) for cationic catalytic reaction mechanism

|                                  | 1      | 2      | 3      | TS(2-4) | 4      | 5      |
|----------------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Ni—N                             | 0.1832 | 0.1889 | 0.1877 | 0.1939  | 0.1989 | 0.1959 |
| Ni—O                             | 0.1923 | 0.1996 | 0.2001 | 0.1932  | 0.1852 | 0.1857 |
| Ni—C <sub>7</sub>                | 0.1881 | 0.1926 | 0.1957 | 0.2030  | 0.2424 | 0.3418 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>12</sub>  | 0.1115 | 0.1098 | 0.1093 | 0.1093  | 0.1100 | 0.1103 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>13</sub>  | 0.1101 | 0.1103 | 0.1102 | 0.1104  | 0.1116 | 0.1103 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>14</sub>  | 0.1102 | 0.1103 | 0.1102 | 0.1104  | 0.1117 | 0.1100 |
| Ni—C <sub>16</sub>               |        | 0.2253 | 0.2545 | 0.2342  | 0.2653 | 0.2273 |
| Ni—C <sub>15</sub>               |        | 0.2253 | 0.2358 | 0.2012  | 0.1960 | 0.1903 |
| C <sub>7</sub> —C <sub>16</sub>  |        | 0.3034 | 0.2541 | 0.2269  | 0.1568 | 0.1555 |
| C <sub>15</sub> —C <sub>16</sub> |        | 0.1374 | 0.1364 | 0.1403  | 0.1538 | 0.1512 |
| C <sub>16</sub> —H <sub>19</sub> |        |        |        |         |        | 0.1186 |
| C <sub>16</sub> —H <sub>20</sub> |        |        |        |         |        | 0.1104 |
| Ni—H <sub>19</sub>               |        |        |        |         |        | 0.1785 |

**Table 2** Bond lengths of reactant, intermediates and transition state in the Ni-catalyzed ethylene polymerization (B3LYP/LANL2MB, bond length unit: nm) for neutral catalytic reaction mechanism

|                                  | 1a     | 2a     | 3a     | TS(2a-4a) | 4a     | 5a     |
|----------------------------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| Ni—N                             | 0.1811 | 0.1847 | 0.1829 | 0.1892    | 0.1941 | 0.1920 |
| Ni—O                             | 0.1837 | 0.1919 | 0.1883 | 0.1880    | 0.1804 | 0.1817 |
| Ni—C <sub>7</sub>                | 0.1915 | 0.1956 | 0.1952 | 0.2086    | 0.2714 | 0.3451 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>12</sub>  | 0.1109 | 0.1098 | 0.1097 | 0.1093    | 0.1103 | 0.1101 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>13</sub>  | 0.1098 | 0.1100 | 0.1099 | 0.1100    | 0.1100 | 0.1102 |
| C <sub>7</sub> —H <sub>14</sub>  | 0.1099 | 0.1100 | 0.1100 | 0.1100    | 0.1117 | 0.1100 |
| Ni—C <sub>16</sub>               |        | 0.2232 | 0.2841 | 0.2284    | 0.2718 | 0.2306 |
| Ni—C <sub>15</sub>               |        | 0.2233 | 0.2832 | 0.2034    | 0.1931 | 0.1911 |
| C <sub>7</sub> —C <sub>16</sub>  |        | 0.3033 | 0.3142 | 0.2234    | 0.1559 | 0.1554 |
| C <sub>15</sub> —C <sub>16</sub> |        | 0.1372 | 0.1348 | 0.1401    | 0.1548 | 0.1526 |
| C <sub>16</sub> —H <sub>19</sub> |        |        |        |           |        | 0.1163 |
| C <sub>16</sub> —H <sub>20</sub> |        |        |        |           |        | 0.1104 |
| Ni—H <sub>19</sub>               |        |        |        |           |        | 0.1861 |

2.2 能量分析

阳离子反应机理的结构 **1** 比电中性机理中的结构 **1a** 的能量高 613.3 kJ/mol, 说明阳离子反应机理的引发困难, 助催化剂有利于帮助实现阳离子反应机理. 相对 **1** 和 **1a** 来说, π-络合物 **2** 和 **2a** 中乙烯的键合能是 139.4 kJ·mol<sup>-1</sup> 和

77.5 kJ·mol<sup>-1</sup> (反应路径上的相对能级见图 4), 说明乙烯络合到阳离子活性中心要比络合到中性活性中心容易. 为了完成烯烃的插入, 乙烯要吸收一定的能量克服空间位阻的作用, 使其翻转到 (NH=CH—CH=CH—O)Ni 平面内. **2**→TS (2-4) 和 **2a**→TS (2a-4a) 是实现链增长的一个决速步骤, 所需的活化能分别为 56.0 和 78.33 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明阳离子反应机理比中性反应机理容易进行. 从 TS (2-4)→**4**, 相对能量变化为 137.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, 从 TS (2a-4a)→**4a** 相对能量变化为 181.23 kJ·mol<sup>-1</sup>. **5** 和 **5a** 是最稳定的构型, 它们比 **4** 和 **4a** 的能量分别低了 16.7 和 16.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, 能量的变化基本是相同的. **1** + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>→**5** 反应的热效应 ΔH = 242.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, **1a** + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>→**5a** 反应的热效应 ΔH = 197.9 kJ·mol<sup>-1</sup>. 计算表明金属与反应物之间形成的 Agostic 键起着重要作用.

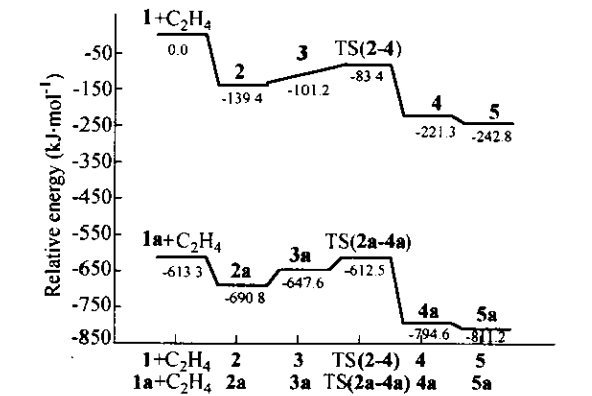


Fig. 4 Relative energies on the reaction paths

2.3 电荷分析

从表 3 中可以看出, 自由乙烯与催化剂活性中心配位后, 乙烯中所有的原子电荷都在减少, 是因为镍有空的 d 轨道, 乙烯的 π-轨道与空的 d 轨道形成配位键, 使乙烯 π-轨道上的部分电子发生转移的结果. π-络合物 **2** 和 **2a** 中, 络合后乙烯上电荷转移的总数并不相同, **2** 中乙烯向催化剂转移了 0.271817 个负电荷, **2a** 转移了 0.153296 个负电荷, 说明乙烯与阳离子活性中心配位强于与中心活性中心的配位. 这是因为物种 **1** 中 Ni 比 **1a** 中的 Ni 少了一个电子, 使其更容易与乙烯发生亲核反应, 因而配位的更强.

从 π-络合物 **2** 和 **2a** 到过态 TS (2-4) 和 TS (2a-4a), 由于乙烯翻转到催化剂平面, 将要完成乙烯的插入, 使 Ni 所带的电荷增加, 增长率分别为 21%、186.6%, 表明甲基在 TS (2a-4a) 中的迁

Table 3 Atom charges for ethylene

|                 | Free ethylene | Ethylene in <b>2</b> | ethylene in <b>2a</b> |
|-----------------|---------------|----------------------|-----------------------|
| C <sub>15</sub> | -0.154790     | -0.136189            | -0.149497             |
| C <sub>16</sub> | -0.154790     | -0.136067            | -0.149521             |
| H <sub>17</sub> | 0.077396      | 0.134868             | 0.113889              |
| H <sub>18</sub> | 0.077393      | 0.137166             | 0.112268              |
| H <sub>19</sub> | 0.077396      | 0.137188             | 0.112267              |
| H <sub>20</sub> | 0.077393      | 0.134851             | 0.113890              |

Table 4 Charges on Ni for various species

| <b>2</b>  | TS( <b>2-4</b> )   | <b>4</b>  | <b>5</b>  |
|-----------|--------------------|-----------|-----------|
| 0.193130  | 0.233737           | 0.290799  | 0.269051  |
| <b>2a</b> | TS( <b>2a-4a</b> ) | <b>4a</b> | <b>5a</b> |
| -0.024547 | 0.021248           | 0.031492  | 0.006958  |

移明显不同于在 TS(**2-4**)中的迁移,而在 **2**→TS(**2-4**)和 **2a**→TS(**2a-4a**)中, Ni—C<sub>γ</sub> 键的增长率分别为 5.4%、6.6%,也能说明了上述的结论.在 **4** 和 **4a** 中,由于乙烯配位的消失,使 Ni 所带的电荷又有所增加.当 **4** 和 **4a** 通过扭转 C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 转变为热力学产物 **5** 和 **5a** 时,由于 β-agostic 相互作用,β-C<sub>16</sub>—H<sub>19</sub> 键把它的部分电子给予了中心过渡金属 Ni,导致 Ni 所带的电荷减少,减少率分别为 7.5%、77.9%,表明中性催化反应机理在主导烷基给合物中 Ni 所带的电荷方面 β-agostic 相互作用起着关键性的作用.

## REFERENCES

- 1 Kaminsky W. J Chem Soc, Dalton Trans, 1998, 5: 1413 ~ 1418
- 2 Kaminsky W, Laban A. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 47 ~ 61
- 3 Yang Xiaozhen, Liu Yue, Hsu Ling. Chinese Journal of Polymer Science, 1997, 15(4): 295 ~ 304
- 4 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414 ~ 6415
- 5 Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11664 ~ 11665
- 6 Small B L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1998, 120: 7143 ~ 7144
- 7 Britovsek G J P, Gibson V C, Kinberley B S. J Chem Soc Chem Commun, 1998, 7: 849 ~ 850
- 8 Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 38: 428 ~ 44
- 9 Youkin T R, Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R A, Bansleben D A. Science, 2000, 287: 460 ~ 462
- 10 Liu Yue(刘跃), Yang Zhaodi(杨照地), Liu Ying(刘颖). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2003, 61(10): 1528 ~ 1532
- 11 Liu Ying, Liu Yue, Drew Mike G B, Liu Jiawen. Chinese Journal of Chemistry, 2003, 21(5): 481 ~ 484
- 12 Deng L, Margel P, Ziegler T. J Am Chem Soc, 1997, 119: 1094 ~ 1100
- 13 Lee C, Yang W, Parr R G. Phys Rev B, 1988, 37: 785 ~ 789
- 14 Becke A D. J Chem Phys, 1993, 98: 5648 ~ 5652
- 15 Liu Yue, Wang Qi, Liu Ying, Yang Xiaozhen. Chemical Physics Letters, 2003, 373(3-4): 338 ~ 343
- 16 Che Chengbin, Zhang Hui, Zhang Xiang, Liu Yue, Liu Bo. The Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107(16): 2929 ~ 2933

## THE NEUTRAL MECHANISM OF THE NOVEL NICKEL CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

LIU Jiawen<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, YANG Xiaozhen<sup>2</sup>, LIU Yue<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** Some Ni( II ) salicyladimine complexes are neutral single component polymerization catalysts which can tolerate many functional groups. They can catalyze polymerization of olefins even olefins with polar groups. The catalytic polymerization mechanism was modeled by the reaction of ethylene with  $(\text{NH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O})\text{NiCH}_3\text{R}$ . The neutral reaction mechanism and the cationic reaction mechanism of ethylene polymerization were studied based on DFT method at B3LYP/LANL2MB level. The result shows that the insertion is initiated by the complexation of the incoming ethylene with the electron-deficient metal center to form a  $\pi$ -complex. This complexation assists the insertion of the ethylene into the metal-carbon bond via a four member cyclic transition state. After insertion, a product with  $\gamma$ -agostic interaction is formed. Finally, a product is formed with the  $\beta$ -agostic interaction species resembling the starting material, so a new vacant coordination site is available for the next ethylene to coordinate and propagate the chain. Moreover, the calculation results indicate that the neutral reaction mechanism is similar with the cationic reaction mechanism. Compared with the cationic reaction mechanism, the neutral reaction mechanism is easier to initialize. By comparing, it is shown that the interaction of ethylene with the cationic active center is stronger than that with the neutral active center. The activation energy for the cationic mechanism is lower than that for the neutral mechanism. It implies that the process of the cationic reaction mechanism is easier than that of the neutral mechanism. The  $\beta$ -agostic action plays an important role in the neutral catalytic reaction mechanism, and it dominates the Ni charges in the alkyl complexes.

**Key words** Neutral catalytic mechanism, Ethylene polymerization, Density functional method