

[Co(2, 6-diaminomethylpyridine)(2-methylethylenediamine)Cl] [ZnCl₄] 体系中几何经式异构体的合成、 结构解析和稳定性研究

陶 朱^a 祝黔江^{*,b} 薛赛凤^a 罗绪强^a 张广义^b

(^a 贵州大学应用化学研究所, ^b 贵州大学基础部, 贵阳 550025)

合成了 [Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ (bamp = 2, 6-二甲氨基吡啶; cmen = 1, 2-二胺基丙烷) 体系的两个经式异构体。利用一维及二维核磁共振 (2D NMR) 技术, 结合三元胺中吡啶环的磁屏蔽效应, 对两个异构体在溶液中的结构进行了解析, 对应于 Dowex 50Wx 2 柱色层分离的第一色带的阳离子为 m2 (cmen 的 2 位胺基与 Cl 处于邻位); 第二色带的阳离子为 m1。由第一色带配合物制备的单晶晶体结构解析也表明其为 m2[ZnCl₄]。用量子化学从头计算方法, 在赝势基组 RHF/LANL2DZ 的水平上研究了该体系两个经式几何异构体的稳定性, 结果表明后者较前者稳定, 但差别不大, 与在合成条件下异构体平衡分布一致。由计算得到的几何优化键参数与晶体结构分析结果能较好地吻合。

关键词: Co(III)配合物 2D NMR 技术 溶液中及晶体结构 从头计算 稳定性
分类号: O614. 81⁺2

对于 [Co(五胺配体)Cl]²⁺ 体系配合物的碱水解-重排机理已广为研究^[1~3], [Co(三元胺配体)(二元胺配体)Cl]²⁺ 型配合物已成为其中一类具有代表性的体系^[4~6]。对这些配合物取代-重排规律的研究加强了 Basolo、Pearson 等人提出的碱催化水解理论以及所推荐的中间体模式^[7,8]。根据我们近年来的研究发现, 旋光性配合物在碱性介质中外消旋化的过程是目前理论所不能解释的现象, 为此我们设计并合成了一些特殊结构的配合物^[9~13]。对于标题配合物体系, 由于在配体中引入不易曲折而形成面式异构体的三元胺 2, 6-二甲氨基吡啶 (bamp) 以及含手性碳原子的二元胺 1, 2-二胺基丙烷 (cmen), 使得只可能有两个几何经式异构体。图 1 所示是该体系各异构体可能的结构, 将 cmen 中邻位于甲基的胺基与 Cl 处于对位的记为 m1, 处于邻位的记为 m2。m1 和 m2 均有相应的对映体。

对于 [Co(三元胺配体)(二元胺配体)Cl]²⁺ 系配合物, 结构的确定基本由单晶体 X 衍射解析完成^[10, 14, 15]。利用 2D NMR 技术独立地进行配合物及其几何异构体识别极少见报道^[16, 17]。由于 2D NMR 减少了一维谱谱线的拥挤和重叠, 提供了核间相互关系的信息有利于复杂谱图的

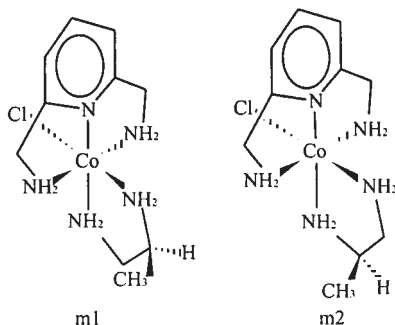


图 1 [Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ 体系中经式异构体
Fig. 1 Possible meridional isomers in
[Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ system

收稿日期: 2000-07-13。收修改稿日期: 2000-10-16。

* 通讯联系人。

第一作者: 陶 朱, 男, 45 岁, 博士, 研究方向: 配合物及分子设计。

解析。与单晶 X 射线衍射方法比较, 2D NMR 不仅适用于溶液样品, 也可用于固体样品。由于大多数物质的自然状态、化学反应是在溶液状态中进行的, 2D NMR 技术不仅能确定物质在溶液中的结构、指认分子中特定的原子, 而且能给出大量有关分子结构及其动态的信息, 可进行原位动力学及微观机理研究, 在某种程度上具有更广阔的发展前景。本文应用二维核磁共振谱 gCOSY 解析了 [Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ 体系中两个经式异构体在溶液中的结构。m1 及 m2 分别对应于实验中柱层分离的第二及第一带淋出物, m2 得到晶体结构解析的证实。

利用量化计算对化合物的性质、结构的研究时有报道^[18], 而对于 [Co(五胺配体)Cl]²⁺ 体系配合物的研究极为少见^[19]。我们用从头计算方法, 在 RHF/LANL2DZ 水平上对 m1 及 m2 进行计算。结果表明 m1 基态能量比 m2 的高出 11.4 kJ · mol⁻¹, 考虑溶剂化效应后此能量差有减小的趋势, 如在水介质中为 10.6 kJ · mol⁻¹。实验结果表明合成产物 m1[ZnCl₄] 与 m2[ZnCl₄] 的平衡分布 2:3。计算所得结构参数与测定的晶体结构参数比较表明理论值与实验值的误差一般不超过 3%。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

¹H、¹³C 及使用脉冲梯度场 (PFG) 二维核磁共振谱在 VARIAN INOVA-400 上测定, Me₂SO-d₆ 为溶剂, Me₂SO-d₆ 七重峰的中间峰 (¹³C, 839.5 ppm; ¹H, 82.49 ppm) 为内标。脉冲梯度场 gCOSY 测定参数: 弛豫时间 1.000 s, 采样时间 0.234 s, 宽度及 2D 宽度均为 4383 Hz, 重复次数 16 次, 采样点数 2 × 256, F_T 尺度 1024 × 1024。NOESY 测定参数: 弛豫时间 1.000 s, 混合时间 0.200 s, 采样时间 0.269 s, 宽度及 2D 宽度均为 3800 Hz, 重复次数 32 次, 采样点数 2 × 400。F_T 尺度 2024 × 2048。

1.2 异构体的合成^[10-13]

往含有 Co(NO₃)₂ · 7.50 g、高氯酸钠 (为结晶剂) 17.5 g 的 60 mL 溶液中通入空气, 然后滴加 50 mL 含 bamp 4.0 g (29.1 mmol)、cmen 2.16 g (29.1 mmol) 的溶液, 此过程中不断有褐色粘稠物析出。滴加完毕继续通空气三小时, 冷藏静置过夜。将褐色清液倾出, 其余粘稠物溶于 150 mL 浓盐酸中, 于 90℃ 的水浴中加热分解, 溶液由褐色变为红棕色, 旋转蒸发浓缩, 浓缩液吸附到 Dowex 50Wx 2 (H⁺ 型, 200 ~ 400 目) 层析柱, 2.0 mol · L⁻¹ 盐酸淋洗, 收集得到两带配合物, 分别记为 b1 和 b2。分别浓缩后用 1.5 mol · L⁻¹ H₂ZnCl₄ (结晶剂) 结晶, 产物分布为: 60% (b1), 40% (b2), 总产率为 56%。

1.3 单晶的制备

将柱层析分离得到的两带配合物浓缩到 10 ~ 20 mL, 过滤后逐步滴入 1.5 mol · L⁻¹ H₂ZnCl₄ 溶液 (1.5 mol ZnCl₂ 溶于 250 mL 浓盐酸, 稀释至 1000 mL) 至晶体析出。用此法可获得第一带 (b1) 配合物的单晶。

1.4 晶体结构测定

选用尺寸近似为 0.18 mm × 0.08 mm × 0.05 mm 的红色棱柱形单晶, 用 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪收集数据。石墨单色化 Mo Kα 射线, λ = 0.71069 Å, 扫描方式 ω/2θ (4.98° < 2θ < 55.12°), 收集到总衍射点为 5343, 其中独立衍射点 2320 (R_{int} = 0.0690)。进行 LP 校正、经验吸收校正、线性校正及次级消光校正 (系数 0.0000(3))。结构解析用直接法 (SHELXS86) 得到。最后一轮最小二乘精修用 2320 个可观察点 (I > 2σ(I)), 修正 135 个可变参数。最后偏离因子

为 : $R = 0.0415$, $R_w = 0.1105$ 。

1.5 计算方法

为了得到较优几何构型 , 在作初始几何优化时 , 直接采用 $m2[ZnCl_4]$ 晶体的几何构型 , 在此基础上通过调整配体的相对位置以得到 $m1$ 较为合理的几何构型。结构优化用 Hyperchem 程序包中的 INDO/1 法预处理 , 进一步的能量、结构优化用 Gaussian98w 中的 RHF 方法完成。由于体系中涉及过渡金属 , 故采用赝势基组 (LANL2DZ) , 该基组目前被认为是较好的基组。溶剂化效应计算采用 Onsager 模型。

2 结果和讨论

2.1 异构体的表征

配合物 $m1[ZnCl_4]$ 及 $m2[ZnCl_4]$ 的 C、H、N 用 Carbo Erba 1106 型元素分析仪测定 , 实验值分别为 :C, 23.96; H, 4.40; N, 13.64% 及 C, 23.48; H, 4.29; N, 13.84% ; 按 $[Co(bamp)(cmen)Cl]ZnCl_4$ (fw: 512.87) 分子式计算值为 :C, 23.42; H, 4.13; N, 13.66%。

紫外可见光谱用岛津 UV-265 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中于 15°C 下测定。 $m1[ZnCl_4]$ 及 $m2[ZnCl_4]$ 的极值吸收峰及摩尔吸光系数 (λ/nm ($\varepsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)) 分别为 $478.8(137.9)_{\text{max}}$ 、 $407.6(47.4)_{\text{min}}$ 、 $358.2(136.7)_{\text{max}}$ 、 $332.0(99.7)_{\text{min}}$ 和 $478.0(136.8)_{\text{max}}$ 、 $407.8(46.3)_{\text{min}}$ 、 $359.0(118.4)_{\text{max}}$ 、 $332.6(98.7)_{\text{min}}$ 。

对于 $[Co(bamp)(\text{二元胺})Cl]^{2+}$ 体系 , 由于三元胺中吡啶环的支撑作用使其难于折叠形成面式结构 , 尚无面式异构体的报道^[20]。由于本文研究对象中 $cmen$ 手性碳的存在 , 各异构体均无对称元素 , 每一原子所处的化学环境都不相同 , 对应的核磁共振峰都应该是独立的。合成所得两配合物的 ^{13}C 谱都给出十个等强度峰 , 表明它们可能是该体系的两个经式异构体。表 1 给出了它们的 ^{13}C 及 ^1H NMR 谱数据。

表 1 $[Co(bamp)(cmen)Cl]^{2+}$ 中两经式异构体 ^{13}C 及 ^1H 核磁共振谱的化学位移

Table 1 Chemical Shifts of ^{13}C and ^1H NMR Spectra of the two Meridional-Isomers in $[Co(bamp)(cmen)Cl]^{2+}$

¹³ C NMR											¹ H NMR			ppm
											H _{pyridine}	H _{amine}	H _{methyl}	
b1	163.1	162.8	139.9	120.2	120.1	52.82	52.13	51.59	50.27	17.33	8.06, 7.64	5.96 ~ 4.57	4.58; 1.32	
b2	163.1	163.0	139.9	120.1	120.1	54.01	52.21	51.60	49.46	16.36	8.05, 7.64	6.29 ~ 4.47	4.58; 1.18	

2.2 $[Co(bamp)(cmen)Cl]^{2+}$ 几何经式异构体的溶液结构

曾用 2D NMR 的 gCOSY 及 NOESY 谱解析了一些配合物的结构^[12, 13] , 用 gCOSY 谱找出原子间的逻辑关系^[16] , 通过 NOESY 谱的空间 ($< 5\text{\AA}$) 相关性^[17] 最终确定配合物的结构。本文仅用 COSY 谱 , 结合标题配合物体系中吡啶环的磁屏蔽效应确定了两异构体在溶液中的结构。对于 $[Co(bamp)(cmen)Cl]^{2+}$ 的两经式异构体 (参见图 1) , $m1$ 中的二元胺邻近甲基的胺基质子位于吡啶环平面的斜上方 , 而另一对胺基质子远离吡啶环且近似同面 , 它们所受到的磁屏蔽完全不同 , 前者受较强的磁屏蔽 , 其化学位移向高场方向移动 ; 后者受到的磁屏蔽较弱且为去磁屏蔽作用 , 化学位移约向低场移动。对于 $m2$, 情况恰好相反。只要根据 gCOSY 谱指出 $cmen$ 中两对伯胺质子 , 从它们化学位移的大小就可指认这两个几何异构体。

图 2a 及 2b 分别是第一带和第二带淋出物的 gCOSY、 ^1H NMR 谱。由 ^1H NMR 谱 , 我们可大致将配合物中质子群进行归属 , 在最低场的两共振峰对应于吡啶环上的三个质子 , 配合物中四

对胺基质子以及 bamp 中两对亚甲基质子的共振峰的化学位移位于 4.2 ~ 6.4ppm ;位于 1.1 ~ 3.5ppm 区域里的共振峰则对应于 cmen 中非胺基质子。最为突出的是位于最高场的甲基质子峰,在 b1 和 b2 中分别位于 $\delta = 1.32$ 和 1.19ppm 处。这也是我们利用 gCOSY 谱解析各个异构体的初始参照。

从图 2a gCOSY 谱可观察到与 cmen 中甲基质子相关联的交叉峰在点 ($\delta = 1.32$ 3.29) 处 ,

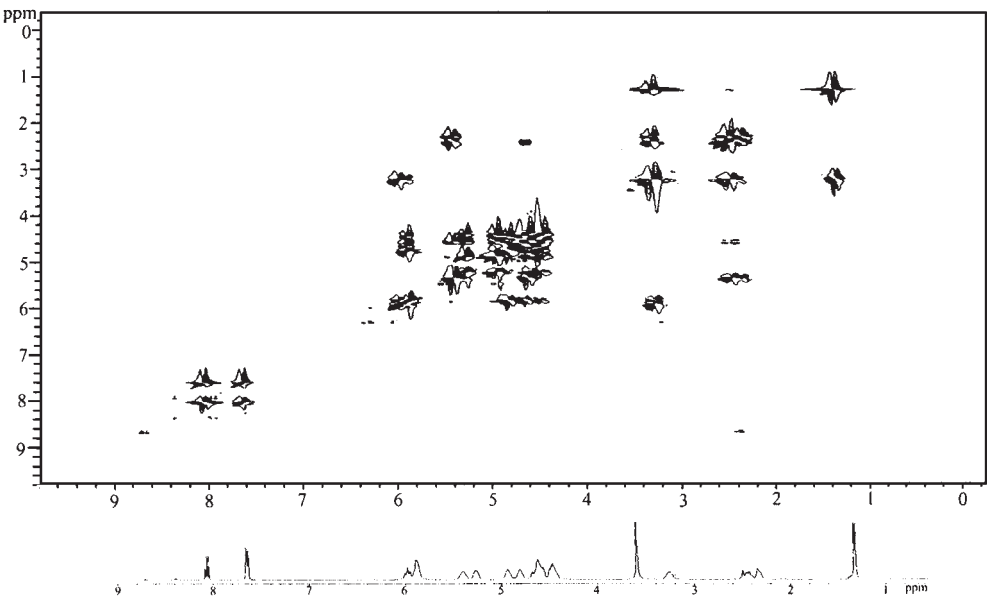


图 2a 第一带淋出物的有关 NMR 谱
Fig. 2a Related NMR spectra of the b1

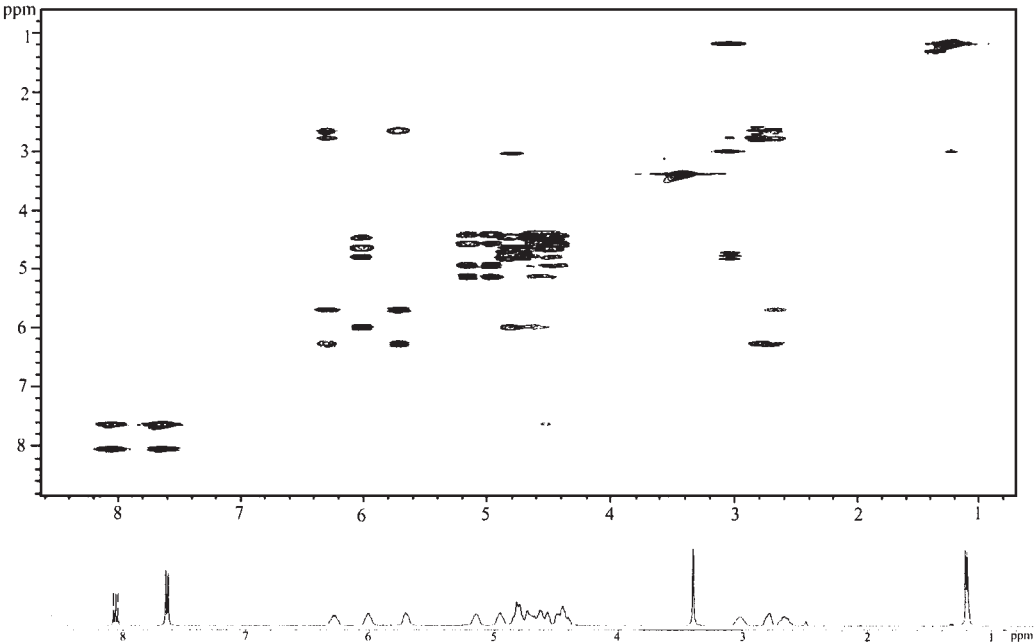


图 2b 第二带淋出物的有关 NMR 谱
Fig. 2b Related NMR spectra of the b2

3. 29 ppm 处的共振峰应归属于二元胺的叔碳质子, 由谱图中交叉峰 ($\delta = 3. 29, 5. 88$) 和 ($\delta = 3. 29, 6. 02$) 可推断与甲基相邻的胺基 (记为 N^*) 上两个质子峰分别对应于 5. 88 及 6. 02 ppm; 由 ($\delta = 2. 48/2. 50, 3. 29$) 处的交叉峰可归属 $cmen$ 一对仲碳质子峰分别为 $\delta = 2. 48$ 及 2. 50 ppm, 通过它们在点 ($\delta = 2. 48/2. 50, 4. 63/5. 34$) 处的交叉峰可推断 $cmen$ 中另一对胺基质子峰应于 4. 63 和 5. 34 ppm。由二元胺两对胺基质子的化学位移 N^* 质子出现在低场 (5. 88 和 6. 02 ppm), 另一对在高场 (4. 63 和 5. 34 ppm), 说明 N^* 质子受到三元胺吡啶环弱的去屏蔽作用, 应远离吡啶环。由此得到 $b1$ 的结构对应于图 1 中的 $m2$ 。同样的分析可从图 2b $gCOSY$ 谱可得到 $b2$ 配合物中二元胺 N^* 质子峰的化学位移 ($\delta = 4. 48$ 和 4. 57 ppm), 另一对胺基质子峰 δ (5. 71 和 6. 28)。 N^* 质子峰出现在高场, 说明受到吡啶环较强的磁屏蔽, 应邻近吡啶环平面。因此该异构体对应于图 1 中的 $m1$ 。

以上仅用二维 $gCOSY$ 谱结合吡啶环的磁屏蔽效应解析了 $[Co(bamp)(cmen)Cl]^{2+}$ 体系中的两个经式异构体在溶液中的结构。在解析过程中没有做任何假设, 这表明二维核磁共振技术可独立地完成结构解析以及异构体的识别, 这对各异构体性质以及相互转化的研究是十分重要的。

2. 3 晶体结构描述

解析了异构体 $m2[ZnCl_4]$ 的晶体结构。晶体学参数: 正交晶系, 空间群 $Pnma$, $a = 1. 3221(3) \text{ nm}$, $b = 0. 8837(2) \text{ nm}$, $c = 1. 6346(4) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1. 1697(6) \text{ nm}^3$, $D_c = 1. 784 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F_{000} = 1032$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0. 071073 \text{ nm}$, $R = 0. 0415$, $R_w = 0. 1105$ 。主要非氢原子间键长、键角分别列于表 2, 分子结构见图 3。

2. 4 结构参数的理论计算结果及比较

为了便于比较, 将理论计算所得结构数据也被列入表 2 中。从键长看, 计算结果的误差一般小于 +3%。考虑到对配合物计算与晶体结构测定的不同状态, 计算数据的误差是合理的。对于键角, 除 $N(3)-Co(1)-N(1)$ 、 $N(3)-Co(1)-N(1A)$ 误差较

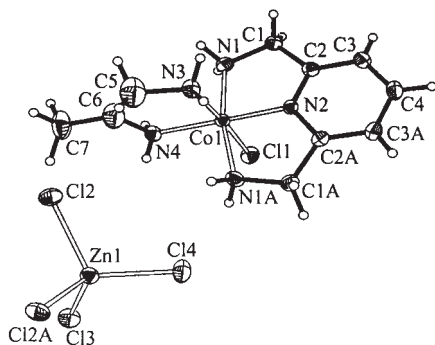


图 3 $m2[ZnCl_4]$ 的结构

Fig. 3 Perspective drawing of the $m2[ZnCl_4]$

表 2 非氢原子键长及键角

Table 2 Selected Atomic Bond Distances and Bond Angles

bond distances/nm	m2	m2*	m1*	bond angles/(°)	m2	m2*	m1*
Co(1)-C1(1)	0. 2247(1)	0. 2291	0. 2292	N(1A)-Co(1)-C1(1)	88. 63(8)	88. 70	87. 25
Co(1)-N(1)	0. 1955(3)	0. 2022	0. 2030	N(2)-Co(1)-N(1)	84. 52(7)	83. 50	82. 73
Co(1)-N(1A)	0. 1955(3)	0. 2025	0. 2021	N(4)-Co(1)-N(1)	95. 49(7)	93. 42	96. 58
Co(1)-N(2)	0. 1868(3)	0. 1912	0. 1914	N(3)-Co(1)-N(1)	91. 76(8)	98. 02	92. 92
Co(1)-N(3)	0. 1948(3)	0. 2025	0. 1989	N(2)-Co(1)-N(3)	94. 77(14)	93. 87	
Co(1)-N(4)	0. 1931(3)	0. 1988	0. 2027	N(2)-Co(1)-N(4)	179. 3(14)		94. 09
				N(2)-Co(1)-N(1A)	84. 52(7)	82. 53	83. 65
				N(4)-Co(1)-N(1A)	95. 49(7)	92. 39	97. 18
bond angles/(°)	m2	m2*	m1*	N(4)-Co(1)-N(3)	84. 53(14)	83. 97	84. 25
N(1)-Co(1)-C1(1)	88. 63(8)	87. 04	88. 87	N(3)-Co(1)-N(1A)	91. 76(8)	96. 11	92. 42
N(2)-Co(1)-C1(1)	89. 28(10)	92. 32	92. 30				
N(4)-Co(1)-C1(1)	91. 42(11)	89. 62	89. 57				

*: ab initio

大,分别为 +7.6%、+4.7%,其余误差均小于 $\pm 3\%$ 。在晶体结构数据与理论计算结果基本吻合的基础上,我们用理论计算结果从结构角度对标题体系的两个经式异构体进行了比较。对于 [Co(N₅)Cl]²⁺ 体系配合物,其水解、取代、重排反应都与 Co-Cl 键的断裂有关。异构体中 Co-Cl 键越长,配合物反应性越高,在平衡产物中的分布就可能越低。计算所得 m₁ 和 m₂ 的 Co-Cl 键长分别为 0.2292、0.2291nm,相差很小。通常异构体基本骨架越紧凑,体系能量越低,稳定性应越高,在平衡产物中的分布就可能越高。m₁、m₂ 的八面体骨架键长之和分别为 1.2277、1.2267nm,其差值为 0.0010nm。以上比较差别不大,但 m₂ 应相对较稳定。

2.5 基态能量与稳定性

由 RHF/LANL2DZ 方法计算得到的 m₁ 和 m₂ 基态总能量分别为 -821.39571 和 -821.39996a. u., 相差 0.00425a. u. (11.14kJ · mol⁻¹)。考虑溶剂化效应后其值相应为 -821.40073 和 -821.40479a. u., 能量差为 0.00405a. u. (10.6kJ · mol⁻¹), 有减小的趋势。m₁ 和 m₂ 基态总能量顺序不变, m₂ 比 m₁ 稳定。另一方面配合物阳离子 m₁ 和 m₂ HOMO 与 LUMO 的能隙差分别为 0.43855、0.43931a. u.; 考虑溶剂化效应后分别为 0.44177、0.44162a. u., 这表明溶剂化使两异构体的动力学稳定性都有不同程度地提高。相对而言,溶剂化效应对 m₁ 稳定性的贡献更大一些。

根据以上讨论与比较,量化计算方法中的 LANL2DZ 基组被证实在进行标题体系配合物及其异构体的稳定性研究中是有效的,这不仅表现在计算的结构参数与晶体结构参数有相当好的一致性,而且计算的配合物体系能量、能隙差均与实验结果都能很好地吻合。

参 考 文 献

- [1] Ahmed E., Cooksey C. J., Chatterjee C., Tobe M. L., Williams G., Humanes M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 645.
- [2] Hay R. W. *In Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Twigg M. V. (Ed.), Plenum: NY, **1994**, **8**, 133.
- [3] Tobe M. L. *In Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Sykes A. G. (Ed.), **1983**, **2**, 1.
- [4] Bosnich B., Dwyer F. P. *Aust. J. Chem.*, **1966**, **19**, 2045, 2051.
- [5] Jackson W. G., Walsh R. J. *Inorg. Chem.*, **1991**, **25**, 4815.
- [6] Jackson W. G., Spencer B. P., Walsh R. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **284**, 37.
- [7] Garrick F. J. *Nature*, **1937**, **139**, 507.
- [8] Pearson R. G., Meeker R. E., Basolo F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, **1**, 341.
- [9] TAO Zhu(陶 朱), Jackson W. G. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(3), 485.
- [10] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), ZHENG Yue-Qing(郑岳清), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(4), 631.
- [11] TAO Zhu(陶 朱), ZHU Qian-Jiang(祝黔江), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(5), 733.
- [12] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**, **58**(11), 1434.
- [13] ZHU Qian-Jiang(祝黔江), TAO Zhu(陶 朱), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(6), 899.

- [14] Anderson B. F., Bell J. D., Gainsford A. R., House D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, **30**, 59.
[15] Derwahl A., Dickie A. J., House D. A., Jackson W. G. *Inorg. Chem. Acta*, **1997**, **257**, 179.
[16] Douglas A. C., Martin G. E. *J. Nat. Prod.*, **1986**, **49**(3), 456.
[17] Wagner G., Kumar A., Ernst R. R., Wüthrich K. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1982**, **103**, 343.
[18] Li Jie-Hai, Feng Da-Cheng, Feng Shen-Yu *Science in China (Series B)*, **1999**, **29**(4), 297.
[19] Hancock R. D. *Chem. Commun.*, **1996**, 1301
[20] Tinner U., Marty W. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 3750.

Synthesis, Structures and Stability of the Geometric Meridional Isomers in [Co(2, 6-diaminomethylpyridine)(2-methylethylenediamine)Cl][ZnCl₄]

TAO Zhu^a ZHU Qian-Jiang^{*,b} XUE Shai-Feng^a LUO Xu-Qiang^a ZHANG Guang-Yi^b

(^a *Institution of Applied Chemistry*, ^b *Department of basic Courses*, Guizhou University, Guiyang 550025)

Two geometric meridional isomers in a new [Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ (bamp = 2, 6-(Aminomethyl) pyridine; cmen = 1, 2-diaminopropane) system were synthesised and isolated. The structures of the isomers were assigned by using 2D NMR techniques such as gCOSY. Comparing to the eluates from the chromatographic column, the first band contains the m2, the second band contains the m1. Also the crystal structure of the m2[ZnCl₄] also were determized by X-ray diffraction determination. The stability of the isomers was studied by using ab initio method of quantum chemistry at RHF/LANL2DZ level. The calculation results shows that the difference of the ground energies of the two geometric isomers is 10.6 kJ · mol⁻¹ in water ($E_{0m1} > E_{0m2}$), and the distribution of the two isomers is m1: m2 = 2: 3. A comparison the structural parameters of the [Co(bamp)(cmen)Cl]²⁺ isomer shows that the errors between the calculated results and those from the X-ray diffraction determination are less than +3% generally.

Keywords: Cobalt (III) complexes structure 2D NMR technique ab initio
stability