

一种锰的超分子化合物的制备、结构及非线性光学性质研究

孟祥茹^a 李林科^a 宋瑛林^b 朱 玉^a
杜晨霞^a 樊耀亭^a 侯红卫^{a*}

(^a 郑州大学化学系 郑州 450052)

(^b 哈尔滨工业大学物理系 哈尔滨 150001)

摘要 用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KSCN , 六次甲基四胺(HMTA)制备出超分子化合物 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$, 并测定了其晶体结构. 该化合物由 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 和 H_2O 三部分组成, 每一个 HMTA 配体中仅有一个 N 原子与 Mn 原子配位, 剩余的 3 个 N 分别与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中的 H_2O 及结晶 H_2O 之间形成氢键. $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 和 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 之间通过 $\text{N} \cdots \text{H}-\text{O}$ 氢键连接成无限延伸的线性长链, 链与链, 以及链和结晶 H_2O 之间通过七种形式的氢键构成三维结构的超分子. 用 Z-扫描法测定该化合物在 DMF 溶液中的三阶非线性光学性质, 发现它具有自聚焦效应, 三阶非线性折射系数 $n_2 = 9.52 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, 非线性极化率 $\chi^{(3)} = 3.41 \times 10^{-12} \text{ esu}$.

关键词 超分子化合物, 制备, 晶体结构, 非线性光学性质

Synthesis, Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of a Manganese Supramolecular Compound

MENG Xiang - Ru^a LI Lin - Ke^a SONG Ying - Lin^b ZHU Yu^a

DU Chen - Xia^a FAN Yao - Ting^a HOU Hong - Wei^{a*}

(^a Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052)

(^b Department of Physics, Technology Institute of Harbin, Harbin, 150001)

Abstract A supramolecular $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ was synthesized by the reaction of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and KSCN with hexamethylene - tetramine (HMTA). The results of single - crystal X - ray diffraction reveal that the compound consists of $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and H_2O . One N atom of each HMTA coordinates to Mn atom, other three N atoms form hydrogen bonds with $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and H_2O . $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and H_2O form seven kinds of hydrogen bonds to lead a supramolecule of three - dimensional structure. Its third - order nonlinear optical properties were determined in DMF solution. The n_2 and $\chi^{(3)}$ were measured to be $9.52 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ and $3.41 \times 10^{-12} \text{ esu}$, respectively.

Keywords supramolecule, preparation, crystal structure, nonlinear optical properties

* E - mail: houhongw@public2.zz.ha.cn

收稿日期: 2000 - 11 - 17, 修回日期: 2001 - 03 - 01, 定稿日期: 2001 - 05 - 08, 国家自然科学基金(20001006)和留学归国人员科研基金资助项目

(Received November 17, 2000. Revised March 1, 2001. Accepted May 8, 2001)

超分子化合物是通过各种非共价键作用力而形成的一种无限的一维或多维的空间聚集体^[1],具有识别、传输、自组装等功能,在催化、磁性、半导体、导体、超导材料、非线性光学材料等领域具有广泛的应用前景^[2~5],已成为当代化学研究的热点之一。人们对超分子化合物的研究大都集中在有机化合物上^[6],而本文报道的是两个配合物基团 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 和 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 以及 H_2O 之间自组装所形成的超分子化合物 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$,通过X射线面探仪收集数据并解出了其晶体结构,对该超分子化合物在DMF溶液中的三阶非线性光学性质进行了初步探讨,发现它呈现出良好的非线性光学折射性能。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

红外光谱用KBr压片在PE 1710红外光谱仪上测定,C、H、N含量在Carlo-Erba 1106型元素分析仪上测定。差热及热重曲线由日本Rigaku差热热重分析仪给出(空气气氛,室温至600℃)。所用试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。

1.2 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ 的制备

称取169 mg (1 mmol) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 194 mg (2 mmol) KSCN和140 mg (1 mmol) HMTA分别溶于3 mL水,先把KSCN水溶液滴加到 MnSO_4 的水溶液中,然后再把HMTA溶液滴加到上述混合溶液中,几天后出现无色小晶体,产率46%,m.p. 81.8℃,从132.9℃起化合物开始脱水。IR(KBr): 3026, 2973, 2100, 1246, 1013, 688 cm^{-1} ; Anal. calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{S}_4$: C 21.53, H 4.48, N 18.84; found C 21.31, H 4.42, N 18.76。

1.3 晶体结构测定

$[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ 为无色透明晶体,选取一颗0.30 mm × 0.30 mm × 0.30 mm的单晶,在RAXIS-IV面探仪上,采用MoK α 射线,各衍射数据在293(2) K下收集,可观察衍射数据有3025个。结构分析表明,该晶体属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,晶胞参数: $a = 0.79881(16)$ nm, $b = 0.91305(18)$ nm, $c = 1.3102(3)$ nm, $\alpha = 94.40(3)^\circ$, $\beta = 96.68(3)^\circ$, $\gamma = 115.17(3)^\circ$, $V = 0.8504(3)$ nm³, $Z = 1$, $D_c = 1.497$ Mg/m³, $\mu = 1.043$

mm⁻¹, $F(000) = 398$ 。所有数据经 L_p 因子校正,用直接法得到全部非氢原子坐标, H_2O 上氢原子坐标由差值Fourier合成法得到,其它氢原子采用几何加氢的方法得到,结构参数226个,由全矩阵最小二乘法优化,除氢原子采用各向同性热参数外,所有非氢原子均采用各向异性热参数修正,最终偏离因子 $R = 0.0335$, $R_w = 0.0790$,所有的计算均使用SHELXTL-93程序^[7]。

1.4 非线性光学性质的测试

样品的DMF溶液置于1 mm的石英比色皿中,一线性偏振激光束($\lambda = 532$ nm)通过一个25 cm焦距的凸透镜聚焦后照射到样品上,激光脉冲由一个带Q-开关的Nd:YAG倍频激光器产生,脉冲宽度是7 ns,焦点处光斑半径为 (30 ± 5) μm ,入射和透射光脉冲能量由RJP-735型双探头能量计测量,通过IEEE界面连接到一台计算机上同时测量^[8]。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

该化合物的非氢原子坐标、键长和键角数据分别列于表1~3。

标题化合物由 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 和 H_2O 三部分组成。在 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 中,Mn是六配位的,两个HMTA基团来自轴向位置、两个NCS和两个 H_2O 处于赤道位置,形成八面体配位构型。Mn(1)—N(6)的键长为0.24256 nm, Mn(1)—O(1)的键长为0.2200 nm, Mn(1)—N(1)的键长为0.2139 nm, N(1)—Mn(1)—N(1) # 1, O(1)—Mn(1)—O(1) # 1, N(6)—Mn(1)—N(6) # 1的键角均为180.0°,所以该结构为一拉长的八面体。由于Mn处于对称中心的位置,因此该八面体是中心对称的。在 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中,Mn与两个轴向位置的 H_2O ,两个赤道位置的 H_2O 及两个赤道位置NCS配位,形成稍微压扁的中心对称的八面体配构型,如图1。此外,每个 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 中的两个HMTA各提供一个N原子分别与两个 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中轴向位置的 H_2O 之间形成 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 氢键,而每个 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中的两个轴向位置的配位 H_2O 又通过两个 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ 氢键连结了2个 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$,这样无限循环就形成了一条 $\cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{A} \cdots$ 长链(A代表 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, B代表 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$)。链与链之间通

过 HMTA 与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中赤道位置的 H_2O , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中赤道位置的 H_2O 与另一个 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中赤道位置的 S_{NCS} , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中赤道位置的 S_{NCS} 与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 中赤道位置的 H_2O , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 中赤道位置的 H_2O 与自由 H_2O , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 中赤道位置的 S_{NCS} 与自由 H_2O , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中轴向位置的 H_2O 与自由 H_2O , HMTA 与自由 H_2O 之间的七种氢键连接在一起, 形成三维的超分子化合物, 如图 2。

在该超分子化合物中, 每一个 HMTA 配体中仅有一个 N 原子与 Mn 原子配位, 剩余的 3 个 N 原子分别与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的轴向位置的 H_2O , $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的赤道位置的 H_2O 及自由 H_2O 之间

形成氢键, 因此就构成了这个三维氢键连接的超分子化合物。

2.2 热分析

在空气气氛中, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品质量为 7.85 mg, 于室温 ~ 600°C 范围内测定了化合物 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 的 TG-DTA 曲线。从图中可以看出, 该超分子化合物的熔点为 81.8°C , 从 132.9°C 化合物开始分解到 153.2°C , 共失重 4.98%, 相当于失去了两个 H_2O (计算值: 4.69%)。继续加热至 191.5°C 又失重 9.53%, 表明在此过程中又有四个 H_2O (计算值: 9.39%) 离去。剩余物在 553.6°C 发生强放热反应, 热反应在 598.6°C 完成。余下 22.85% 的残余物与 MnO_2 (计算值: 22.69%) 相当。

表 1 标题化合物的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\times 10^2 \text{ nm}^2$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\times 10^2 \text{ nm}^2$)

原子	x	y	z	U_{eq}	原子	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	5000	5000	5000	3.0(1)	N(4)	3028(3)	7679(2)	2609(2)	4.1(1)
Mn(2)	0	0	0	3.3(1)	N(5)	2371(3)	5052(2)	1638(1)	3.7(1)
S(1)	11614(1)	8766(1)	5581(1)	6.0(1)	N(6)	4288(2)	5908(2)	3384(1)	2.9(1)
S(2)	6678(1)	2855(1)	1727(1)	5.2(1)	C(1)	9472(3)	7346(3)	5258(2)	3.7(1)
O(1)	5007(2)	2886(2)	4077(1)	4.4(1)	C(2)	4511(3)	1911(2)	1124(2)	3.5(1)
O(2)	-395(2)	2238(2)	382(1)	4.7(1)	C(3)	1639(3)	6252(3)	1875(2)	4.3(1)
O(3)	-836(2)	-786(3)	1466(1)	6.1(1)	C(4)	4734(3)	8424(3)	2128(2)	4.4(1)
O(4)	1860(2)	54(2)	3254(1)	4.8(1)	C(5)	3510(3)	7101(2)	3570(2)	3.6(1)
N(1)	7951(3)	6347(3)	5033(2)	4.8(1)	C(6)	4101(3)	5860(3)	1196(2)	4.2(1)
N(2)	2966(3)	1259(2)	712(2)	4.7(1)	C(7)	5967(3)	6713(3)	2890(2)	3.6(1)
N(3)	5533(3)	7281(2)	1914(1)	3.9(1)	C(8)	2861(3)	4515(2)	2618(2)	3.5(1)

表 2 标题化合物的部分键长 (nm)

Table 2 Selected bond lengths (nm)

Mn(1)—N(1)	0.2139(2)	Mn(2)—N(2)	0.2193(2)	Mn(1)—N(6) #1	0.24256(18)
Mn(1)—N(1) #1	0.2139(2)	Mn(2)—N(2) #2	0.2193(2)	Mn(1)—N(6)	0.24256(18)
Mn(1)—O(1)	0.22000(17)	Mn(2)—O(2) #2	0.22259(18)	Mn(2)—O(3)	0.21804(19)
Mn(1)—O(1) #1	0.22000(17)	Mn(2)—O(2)	0.22259(18)	Mn(2)—O(3) #2	0.21804(19)
S(1)—C(1)	0.1627(2)	S(2)—C(2)	0.1634(2)	N(1)—C(1)	0.1152(3)
N(2)—C(2)	0.1158(3)	O(3)—H(3)E...O(4)	0.2806	O(2)—H(2)E...N(5)	0.2816
O(3)—H(3)F...N(3)	0.2848	O(2)—H(2)F...S(2)	0.3299	O(1)—H(1)E...O(4)	0.2751
O(4)—H(4)E...N(4)	0.2821	O(4)—H(4)F...S(1)	0.3361	O(1)—H(1)F...S(2)	0.3508

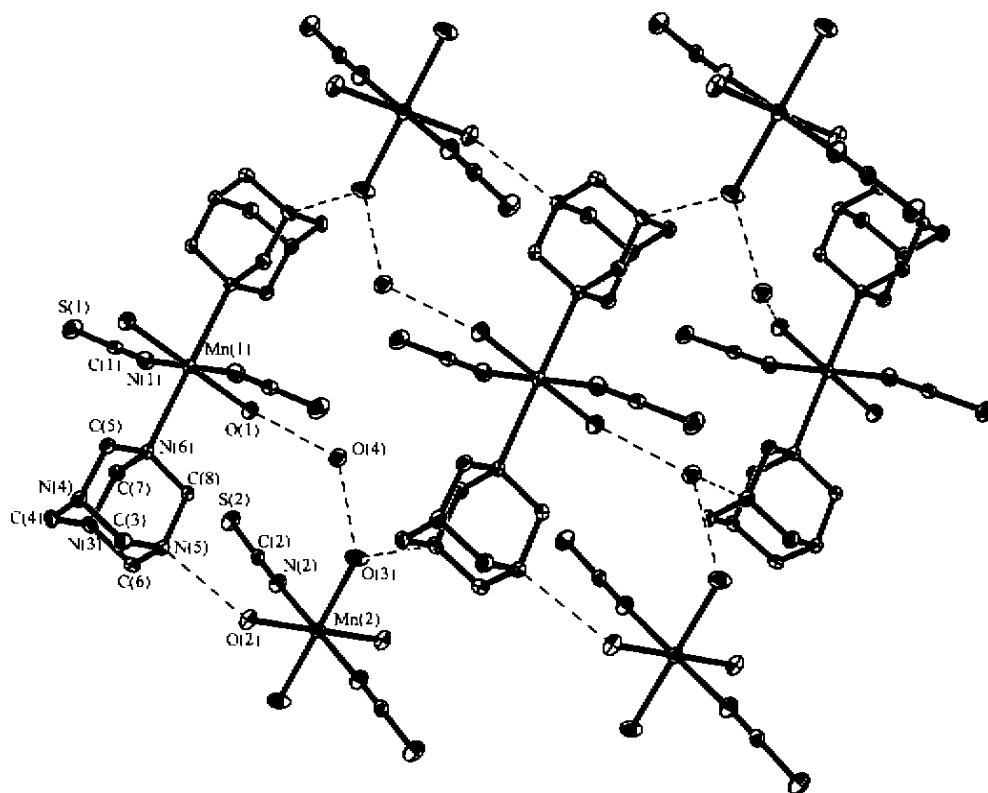


图1 标题化合物的晶体结构

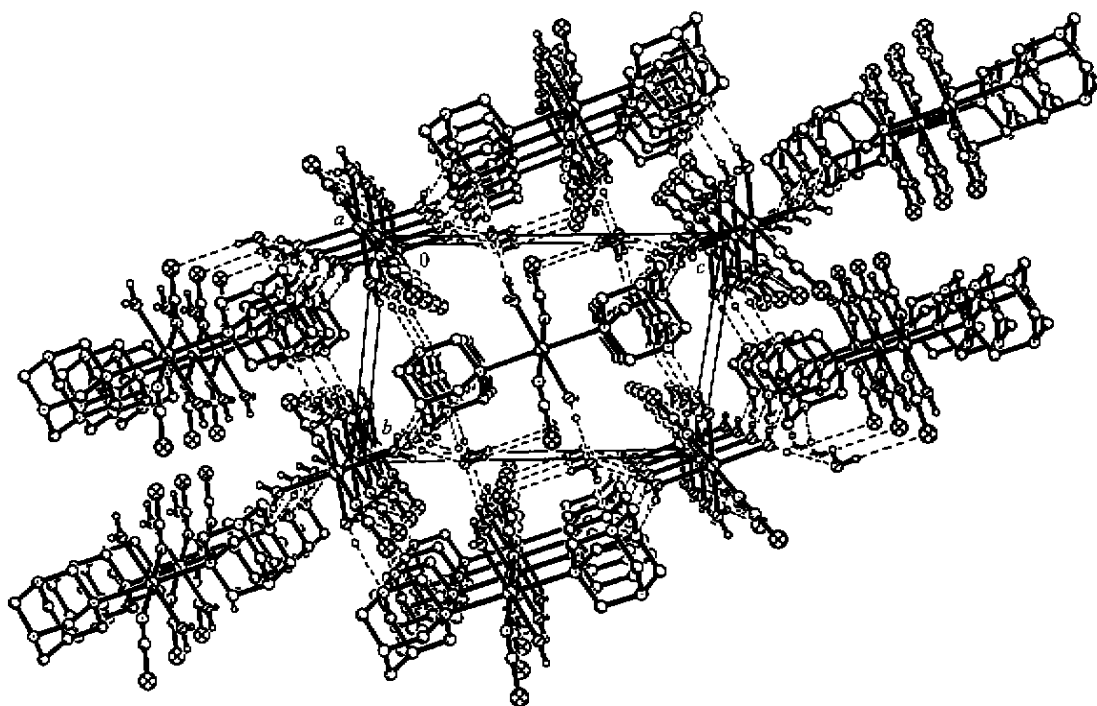
Fig.1 Crystal structure of $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ 

图2 标题化合物的层状结构

Fig.2 Layered structure of $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$

表 3 标题化合物的部分键角(°)

Table 3 Selected bond angles (°)

N(1)—Mn(1)—N(1) # 1	180.00(2)	O(3)—Mn(2)—O(3) # 2	180.00(10)
N(1)—Mn(1)—O(1)	90.34(8)	O(3)—Mn(2)—N(2)	91.70(8)
N(1) # 1—Mn(1)—O(1)	89.66(8)	O(3) # 2—Mn(2)—N(2)	88.30(8)
N(1)—Mn(1)—O(1) # 1	89.66(8)	O(3)—Mn(2)—N(2) # 2	88.30(8)
N(1) # 1—Mn(1)—O(1) # 1	90.34(8)	O(3) # 2—Mn(2)—N(2) # 2	91.70(8)
O(1)—Mn(1)—O(1) # 1	180.00(1)	N(2)—Mn(2)—N(2) # 2	180.00(13)
N(1)—Mn(1)—N(6) # 1	88.19(8)	O(3)—Mn(2)—O(2) # 2	90.29(8)
N(1) # 1—Mn(1)—N(6) # 1	91.81(8)	O(3) # 2—Mn(2)—O(2) # 2	89.71(8)
O(1)—Mn(1)—N(6) # 1	91.85(6)	N(2)—Mn(2)—O(2) # 2	88.44(8)
O(1) # 1—Mn(1)—N(6) # 1	88.15(6)	N(2) # 2—Mn(2)—O(2) # 2	91.56(8)
N(1)—Mn(1)—N(6)	91.81(8)	O(3)—Mn(2)—O(2)	89.71(8)
N(1) # 1—Mn(1)—N(6)	88.19(8)	O(3) # 2—Mn(2)—O(2)	90.29(8)
O(1)—Mn(1)—N(6)	88.15(6)	N(2)—Mn(2)—O(2)	91.56(8)
O(1) # 1—Mn(1)—N(6)	91.85(6)	N(2) # 2—Mn(2)—O(2)	88.44(11)
N(6) # 1—Mn(1)—N(6)	180.00(4)	O(2) # 2—Mn(2)—O(2)	180.00(11)
O(3)—H(3)E...O(4)	169.80	O(2)—H(2)F...S(2)	153.68
O(2)—H(2)E...N(5)	171.58	O(4)—H(4)F...S(1)	154.03
O(3)—H(3)F...N(3)	164.18	O(1)—H(1)E...O(4)	175.45
O(4)—H(4)E...N(4)	177.05	O(1)—H(1)F...S(2)	127.45

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: # 1 - x + 1, - y + 1, - z + 1; # 2 - x, - y, - z

2.3 标题化合物的非线性光学性质

将该化合物溶于 DMF, 在 300 nm 到 1000 nm 的可见-紫外区域进行扫描, $\epsilon_{300} = 38.06 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$. 在 DMF 溶液中, 化合物的存在形式与固态时有所不同, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 之间的氢键将受到破坏而以独立集团的形式存在, 可设想 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ 与 $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 都是中心对称的, 没有二阶非线性光学性质, 但有三阶非线性光学性质^[9]. 因此, 我们在闭孔条件下对该化合物在 DMF 溶液中的非线性折射效应进行 Z-扫描实验, 其非线性折射系数 n_2 用公式(1)表示^[8,10,11]

$$n_2 = \frac{\lambda \alpha_0 L}{0.812 \pi I (1 - e^{-\alpha_0 L})} \Delta T_{V-P} \quad (1)$$

式中 ΔT_{V-P} 表示在光透过率方向波峰与波谷间的差值, L 为样品厚度, λ 为光束波长, I 为聚焦点透过光强, α_0 为线性吸收系数.

图 3 给出了该化合物在 DMF 溶液中的非线性折射数据, 从中可以看出 $\Delta T_{V-P} = 0.18$, 在入射光方向波峰与波谷间的距离 $\Delta Z_{V-P} = 18 \text{ mm}$, 该化合物

的非线性折射系数 n_2 由公式(1)可算出为 $9.52 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$. 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = cn_0^2 n_2 / 80 \pi^{[8,11]}$, 其数值为 $3.41 \times 10^{-12} \text{ esu}$.

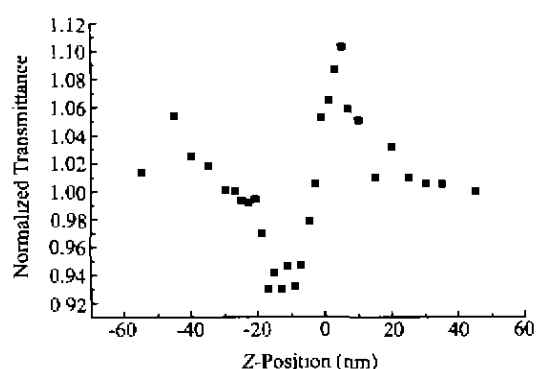


图 3 标题化合物的非线性光学折射

Fig.3 Nonlinear optical refractive behavior of $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2][\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$

虽然我们的测试是在 DMF 溶液中进行的, 所得的结果可能是氢键破坏后各个独立集团的折射效应的叠加, 但其较大的三阶非线性极化率, 说明该化合物在固态时可能也会具有很好的非线性折射性能.

References

- 1 Turro, N. J. *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67(1), 199.
- 2 Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1145.
- 3 (a) Kou, H. - Z.; Gao, S.; Ma, B. - Q.; Liao, D. - Z. *Chem. Commun.*, **2000**, 713.
(b) Wang, X. - Y.; Shi, X.; Gao, Y. - C.; Shi, Q. - Z. *Acta Chim. Sinica*, **1999**, 57, 557 (in Chinese).
- 4 Burrows, A. D.; Mingos, D. M. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 97.
- 5 Burrows, A. D.; Chan, C. W.; Chowdhry, M. M.; McGrady, J. E.; Mingos, D. M. P. *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 329.
- 6 (a) Lehn, J. - M.; Mascal, M.; Decian, A.; Fischer, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 479.
(b) Aakeroy, C. B.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 553.
(c) Sharma, C. V. K.; Pannierselvan, K.; Pilati, T.; Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 832.
(d) Zhao, X.; Chang, Y. - L.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6627.
(e) Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5473.
(f) Garcia - Tellado, F.; Greib, S. J.; Coswami, S.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9265.
(g) Lehn, J. - M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304.
- 7 Sheldrick, G. M. *SHELXT - 93*, Program for Refining Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- 8 Sheik - Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, 26, 760.
- 9 Li, J.; Feng, J.; Sun, C. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8636.
- 10 Hou, H. - W.; Zheng, H. - G.; Ang, H. - G.; Fan, Y. - T.; Low, M. K. M.; Zhu, Y.; Wang, W. - L.; Qin, X. - Q.; Ji, W.; Wong, W. - T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2953.
- 11 Shi, S.; Hou H. - W.; Xin, X. - Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4050.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)