

环糊精及其衍生物的超分子晶体结构研究进展

宋乐新* 周桃玉 郭子建

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文对近年来有关环糊精、环糊精衍生物以及它们与各类客体组装成的超分子包合物的晶体结构研究进行了简要概述。

关键词: 环糊精 包合物 晶体结构
分类号:

0 引 言

环糊精 (CDs) 及其衍生物均包含一个 (多聚体衍生物含有几个) 具有一定尺寸的内腔, 因此客体与环糊精空腔大小的立体适应性是决定包合反应能否进行的前提。认识环糊精及其包合物的结构, 对于理解环糊精包合物形成机制是十分重要的。有很多方法可用于表征环糊精包合物的组成、形成机制或结构, 例如分光光度、核磁共振、荧光光谱、差热分析和色谱等方法^[1-3]。单晶 X-射线衍射是提供主客体包合物三维结构最为有力的工具。自从 1965 年首例 α -环糊精与醋酸钾包合物的晶体结构^[4] 被确定以来, 已有一百多例这方面的报道。其中 Harata 等人在解析环糊精及其衍生物的晶体结构方面做过很多工作^[5]。近些年来, 国内从事环糊精化学的研究人员有逐年增加的趋势, 但从发表的论文来看, 有晶体结构数据报道的为数甚少。为了促进环糊精化学的发展, 本文着重对环糊精、环糊精衍生物以及它们与各类客体组装而成的包合物的晶体结构研究, 进行较为全面的阐述。

1 环糊精的晶体结构

环糊精 (图 1) 是一组环状低聚葡萄糖的简称, 根据所含葡萄糖单元的个数 (n) 分别称为 α -环糊精 (6), β -环糊精 (7), γ -环糊精 (8) 等, 组成环糊精的葡萄糖单元通常都采用 4C_1 椅式构象, 环较小的 CDs 分子呈筒状结构。到目前为止, 已有晶体结构报道的有 α -、 β -、 γ -、 δ -、 ε -和 ι -环糊精, 这些半天然半合成的大环主体从水溶液中结晶时, 通常会包含有六个或六个以上的水分子而形成水合物, 所以探讨环糊精的晶体结构实际上是研究环糊精水合物的晶体结构。环糊精水合物的晶体除了 ι -环糊精为管道型堆积^[6] 外, 其余多为笼型堆积。

α -环糊精水合物有三种结晶形式即晶型 I、晶型 II 和晶型 III。晶型 I 和晶型 III 几乎是相同晶型的, 但晶型 III (有 7.57 个水分子) 所含水分子的数量明显多于晶型 I (6 个水分子)。这些水

收稿日期: 2000-06-22。收修改稿日期: 2000-09-08。

* 通讯联系人。

第一作者: 宋乐新, 男, 36 岁, 博士后, 副教授, 研究方向: 超分子化学。

分子多数并非处在环糊精腔内。例如,在晶型 II 中 α -环糊精内腔只接纳一个水分子,但在晶型 I 和晶型 III 的两种晶体中,却分别容纳两个和 2.57 个水分子。

β -环糊精有两种结晶形式即晶型 I (12 个水分子)和晶型 II (11 个水分子),二者是同晶型的。结构上的差异仅在于水分子的分布不同,在晶型 I 的晶体中,有 7.3 个水分子处于环糊精的腔内或腔口附近成为包含水,而在晶型 II 中处在类似位置的水分子只有 6.3 个,其它水分子作为结晶水分布于圆筒外围。 β -环糊精分子二级羟基上的二位氧 (2-O) 和三位氧 (3-O) 距离范围在 270 ~ 300 pm,在 2-O-H 和 3'-O-H 之间形成的氢键,使得 β -环糊精分子保持结构刚性。如果划线连接七个葡萄糖苷上的氧原子,可以构成一个半径大约 500 pm、边长 440 pm 的七边形^[7] (图 2)。

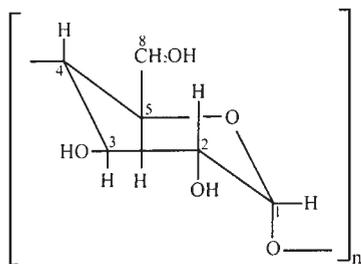


图 1 环糊精分子结构图示

Fig. 1 Structure of cyclodextrins

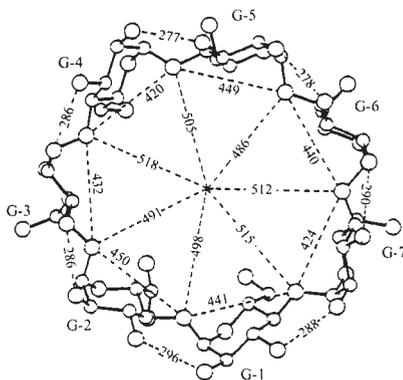


图 2 β -环糊精的分子结构

Fig. 2 Structure of β -CD

γ -环糊精水合物的堆积结构类似于 β -环糊精,二者具有相同的空间群 ($P2_1$)。 γ -环糊精晶体中包含 14.1 个水分子,其中有 7.1 个水分子位于环糊精腔内成为包含水。 γ -环糊精空腔半径较大,通常接纳另一个相邻主体分子的两个葡萄糖单元,因此可用于容纳水分子的内腔空间并没有因腔径增大而有明显增多。 δ -环糊精水合物的晶体包含有 13.75 个水分子,大环被扭曲为船形^[8],葡萄糖单元的严重倾斜使得半径较大的内腔较其它环糊精而言要浅得多,一个分子中的两个葡萄糖单元从二级羟基一侧插入另一个相邻分子的内腔中,被包含的水分子通常分布于 δ -环糊精小口端开口处附近。

值得一提的是在环糊精分子内存在许多 O-H...O 氢键和 C-H...O 相互作用,如分子内 2-O...H-3-O 氢键对稳定 CDs 结构起着重要作用。

2 环糊精衍生物的晶体结构

化学修饰改变了环糊精空腔的体积和形状,全甲基化可使空穴的深度拓展大约 1100 pm,并且由于二位、三位和六位上的氧直接连接上甲基,从而使得原本亲水性的环糊精端口转变为疏水性的区域。空腔深度、形状和性质的改变使得与母体比较,环糊精衍生物对有机客体有更强的包结作用。环糊精的溶解性通常随温度升高而增大,但结晶态的全甲基化环糊精的溶解性却随温度升高而迅速降低。

六 (2,6-二-O-甲基)- α -环糊精的大环结构类似于 α -环糊精的结构,甲基连接在二位和六位氧上,这些二位氧原子和另一个主体分子三位上的羟基 (3'-O-H) 形成分子间氢键 2-O...

H-3'-O^[9]。七(2,6-二-O-甲基)- β -环糊精的结构类似于 β -环糊精的结构。全甲基- α -环糊精的大环比 α -环糊精或六(2,6-二-O-甲基)- α -环糊精更为扭曲,全甲基化使得分子间不再能形成O-H...O氢键,仅有弱的C-6ⁿ-H...O-5ⁿ⁻¹相互作用因而导致大环结构非刚性。处在三位氧上的甲基对邻近二位氧原子的自由旋转具有一定程度的立体位阻。甲基化的葡萄糖单元通过倾斜来消除在二位氧与甲基之间的位阻,结果引起二级羟基一端开口变阔。全甲基- β -环糊精分子扭曲程度更大些,七个糖环上的醚氧原子已不在同一平面上。五个甲基化的葡萄糖单元由小口端向大环中心倾斜,另两个则向相反方向旋转^[10]。

除了甲基化环糊精以外,还有仅一个葡萄糖单元六位羟基被取代的 β -环糊精衍生物晶体结构的报道,从结构上看,这类衍生物的大环构造本质上雷同于环糊精母体。连接到六位C上的取代基通常裸露于腔外(图3),并且往往从另一个相邻环糊精衍生物的大口端插入其空穴而形成多聚体结构。

单-6-脱氧-6-苯磺酰- β -环糊精、单-6-脱氧-苯磺酰- β -环糊精、单-6-氧-R-2-羟丙基- β -环糊精等属于这一类型衍生物^[11]。Bonomo等人用含咪唑基的单-6-取代 β -环糊精、硝酸铜以及色氨酸在接近中性条件下缓慢挥发,制备了三元组装机物的单晶,结构显示硝酸根离子嵌入CD腔内,含咪唑基的CD分子既是主体也是客体,咪唑环从另一相邻CD分子的大口端深入其中,构成多聚体管道状堆积结构^[12]。

有晶体结构报道的除了这些六位氧被取代的环糊精衍生物以外,只有二位氧被取代的例如单-2-氧-S-2-羟丙基- β -环糊精^[13],仅仅三位氧被取代的环糊精衍生物尚无晶体数据报道。与母体环糊精一样,晶态环糊精衍生物通常含有若干个水分子,在不同条件下制备单晶也可获得无水 α -或 β -环糊精衍生物晶体。到目前为止,除了甲基化环糊精以外,还很少见到其它单取代环糊精与客体组装机物的晶体结构报道。

3 环糊精及其衍生物的包合物的晶体结构

3.1 晶体包合物的结构类型

Harata依据堆积方式将环糊精包合物的晶体结构分为三种类型:笼型、管道型和层状结构(图4)。Saenger对此持有不同见解,他将层状结构归入笼型称之为砌砖图案笼型结构。

当客体分子结构较小,完全插入环糊精内腔,形成包合物的晶体通常属于笼型堆积结构。环糊精水合物多数都是笼型结构。主体分子以鱼骨状排列,两个端口被其它环糊精遮盖而成笼型。 α -环糊精包合乙酸、丙酸、丁酸的晶体结构为笼型,戊酸或更高级脂肪酸为管道型。笼型堆积的 α -环糊精包合物为数很少,其空间群为 $P2_12_12_1$ ^[14],但同为笼型堆积的 β -、 γ -和 δ -环糊精包合物空间群为 $P2_1$ ^[15]。对 β -环糊精包合物而言,由于主体腔径较大,即使含芳香环的客体有时也能象小分子一样被包裹在笼中。即便如此,并非所有 β -环糊精包合物都是笼型结构,总体来说, β -环糊精包合物的堆砌类型难于预测。前已述及, γ -和 δ -环糊精由于邻近分子中的两个葡萄糖单元已从二级羟基一侧深入主体分子的内腔中,尽管它们腔径更大,但是并没有足

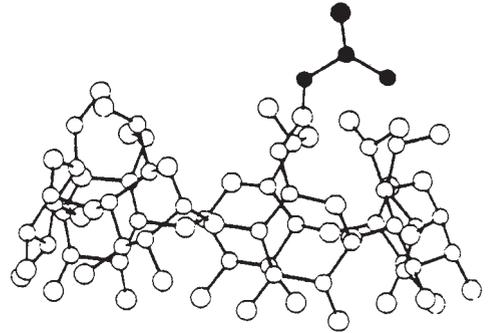


图3 单-6-氧-R-2-羟丙基- β -环糊精分子
Fig. 3 Structure of 6-O-(R-2-hydroxypropyl)- β -CD

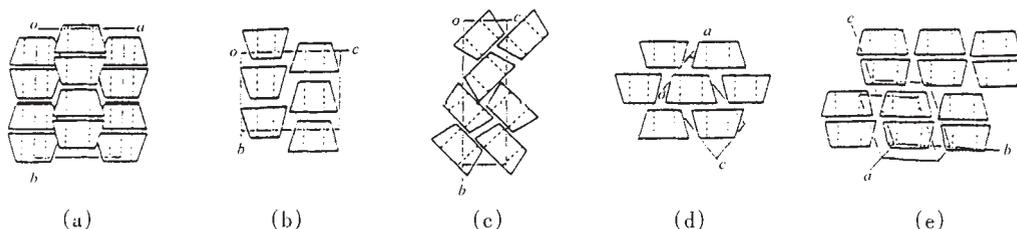


图 4 晶态环糊精包合物的堆积方式

Fig. 4 Schematic representation of packing structures (a) the head-to-head channel-type, (b) the head-to-tail channel-type, (c) the cage-type, (d) the layer-type, (e) the layer-type composed of CD dimers

够的剩余空间容纳体积稍大的客体形成笼状结构的包合物, γ -环糊精除水合物晶体为笼型外, 包含其它客体即使是像甲醇这样的小分子也呈管道型。除了水分子以外, 到目前为止, 尚未见到其它客体与 γ -或 δ -环糊精形成笼型结构的包合物。

管道型堆积方式可以进一步划分为“头对头”和“头对尾”两种类型。对于空间群为 $P1$ 或 $P4_21_2$ 的“头对头”结构, 两个主体通过二级羟基一侧头对头地排列构成二聚体。在已解出的晶体中, 大多数 α -环糊精包合物属于管道型堆积, 例如对于具有四方晶系的晶体而言, α -环糊精分子沿四重轴方向堆积成管道状。空间群为 $P1$ 或 $C2$ 的 β -环糊精包合物也采用类似的“头对头”管道状排列方式, 每个二聚体单元的两个主体分子按二重轴方向排列^[16]。在空间群为 $P4_21_2$ 的 γ -环糊精包合物中, 三个主体分子为一组, 形成一个在空间无限伸展的管道状结构, 其中二个 γ -环糊精分子以“头对头”方式形成二聚体, 再用二聚体的一头(小口端)与第三个分子以“尾对尾”的方式连接^[17], 绝大多数 γ -环糊精包合物晶体属于管道状堆积方式。在“头对尾”的管道状结构中, 对于已被解析的晶体比如空间群为 $P2_1$ 或 $P2_12_12$ 的 α -环糊精包合物而言, α -环糊精分子以小口端与另一个主体分子的大口端通过分子间氢键连接而形成具有“头对尾”方式堆积的结晶体^[18]。

层状堆积结构通常在客体体积足够大, 从而难以完全充塞于主体腔内时便有可能形成。例如 α -环糊精分子几乎以平行于圆筒所在平面排列, 形成彼此相互平行的若干个分子层, 每两层之间大约漂移半个主体分子距离, 这使得空穴的两个端口基本上处于敞开状态^[19]。对某些空间群为 $P1$ 的 β -环糊精包合物而言, 主体分子往往以“头对头”的二聚体形式构成层状堆积^[20]。

3.2 α -环糊精包合物

α -环糊精空穴的直径和深度大约分别是 500pm 和 800pm, 腔体尺寸很适合于接纳含苯环的分子作为客体, 小的有机分子比如甲醇, 1-丙醇和 3-碘丙酸以笼型堆积方式包结。由于笼内体积较大, 一个甲醇分子尚不能充满其间, 所以甲醇分子采用无序充填, 在空穴中占有两个分布位点^[21]。无机物比如碘和氯也以同一堆积方式形成稳定的晶态包合物。

阴离子客体比如醋酸盐和 γ -氨基丁酸盐与 α -环糊精形成“头对尾”的管道状包合物, 由于三位、五位和六位 C 上的众多 H 原子形成的多个环氢圈使得 α -环糊精腔内带有相当高的部分正电荷, 从而较适宜于接纳阴离子基团作为客体, 阳离子基团则不适合进入空穴, 它们常分布于管道外, 在与过渡金属配合物组装时, α -环糊精空腔常被配位到一个金属原子上的配体中的某个疏水性较大的基团所占据^[22], α -环糊精以“头对头”的二聚体方式包含金属茂,

使其中心原子置于两个主体分子端口附近^[23], 两茂基则从大口端插入两个主体内穴。管道状堆积方式不仅可以组装小分子, 甚至某些比 α -环糊精空穴深度还要长的有机分子也能被包含进去, 例如, α -环糊精与甲基橙^[24]形成 2:1 型包合物, 一个甲基橙分子径直穿过一个 α -环糊精空腔, 它的两端则程度不等地各自伸入到另两个毗邻的主体分子中 (图 5)。

与大的有机分子不同, 体积较小的醋酸根离子尽管能被包入 α -环糊精空腔, 但结晶时通常有两个水分子也进入主体内腔, 以占据剩余空间^[4]。将 α -环糊精置于二甲亚砜和甲醇的混合溶剂中, 能获得以二种溶剂分子为客体的包合物, 两个客体同时被组装进 α -环糊精空腔中^[25], 在对碘苯胺、对羟基苯甲酸和 4,4'-二羟基联苯等对位双取代苯衍生物的 α -环糊精包合物中, 一般说来苯环与体积较大的基团优先进入腔内, 较小的亲水基团如氨基、羟基等突出于腔外, 并与溶剂水分子或邻近主体分子的羟基形成氢键^[26]。单取代或间位取代的苯衍生物与 α -环糊精形成“头对尾”的管道状包合物, 客体分子本体从一个主体分子的大口端进入其空穴, 取代基则往往位于另一个主体分子小口端附近, 例如, 苯磺酸的苯基从二级羟基一侧嵌入 α -环糊精空穴中, 并与内腔氢圈产生范德华相互作用, 磺酸根离子则与另一个主体分子的一级羟基形成氢键相互作用^[27]。

3.3 β -和 γ -环糊精包合物

β -环糊精内腔大小可以允许象苯甲醇这样的客体中的一个苯环水平嵌入穴中, 即苯环可沿着与由七个葡萄糖单元组成的醚氧圈相平行的方向水平置放, 晶态包合物属于笼型堆积模式。某些小分子如甲醇、乙醇、HI 等与 β -环糊精形成笼型结构的包合物^[28]。 β -环糊精空穴也适合于包结象六亚甲基四胺一类“球形”客体^[29]。在 β -环糊精-1-丙醇包合物中^[30], 两个 β -环糊精分子以头对头方式通过二级羟基一侧形成二聚体, β -环糊精的小口端是敞开的, 层状结构由二聚体单元组成。二聚体的空腔体积大约是单一环糊精分子腔体尺寸的 2.5 倍, 能组装进象对碘苯酚这样的分子。Hamilton 等^[31]研究了 β -环糊精与抗炎止痛药苯氧苯丙酸的包合行为, 提出利用主体分子空腔结构的特异性可以实现对苯氧苯丙酸两种光学异构体进行分子识别, 在 β -环糊精-*R*-异构体包合物中, 两个客体分子填充在由主体构成的二聚体空腔中, 二聚体以“头对尾”方式排列; 而在 *S*-异构体- β -环糊精包合物中, 二聚体采用“头对头”方式排列。并且在外消旋的苯氧苯丙酸与 β -环糊精包合过程中, *S*-异构体可被三倍量地富集于晶态包合物中。在对叔丁基甲苯、3,3'-二甲基丁胺等客体的 β -环糊精包合物中, 主体分子通常也以“头对头”的二聚体形式堆积成管道状^[32]。

在具有笼型堆积结构的 γ -环糊精晶体中, 由于主体空穴有效空间下降较多, 除水分子以外, 尚未有其它客体分子嵌入 γ -环糊精空腔形成笼型堆积结构的报道。 γ -环糊精空穴内径大约为 1000 pm, 可以接纳冠醚比如 12-冠-4 的金属配合物, 形成第二配位圈超分子。1-丙醇、12-冠-4 等客体与 γ -环糊精形成管道状包合物^[33]。

3.4 修饰环糊精的包合物

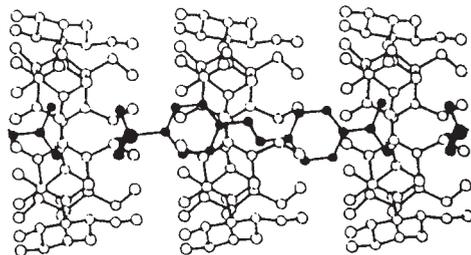


图 5 “头对尾”管道状堆积的 α -环糊精-甲基橙包合物

Fig. 5 Head-to-tail channel-type structure found in the α -cyclodextrin inclusion compound with methyl orange

甲基化环糊精包合物溶解度随温度升高而降低,当溶液受热至 40~60℃ 时便析出。能形成包合物、并有晶体结构数据报道的这类修饰环糊精有:六(2,6-二-O-甲基)- α -环糊精、七(2,6-二-O-甲基)- β -环糊精、六(3,6-三-O-甲基)- α -环糊精和七(3,6-三-O-甲基)- β -环糊精等^[34]。

不久前,我们在用乙醇与乙酸丁酯(1:4,体积比)为混合溶剂制备六-(3-O-乙酰基-2,6-二-O-甲基)- α -环糊精时,意外地得到了主体与溶剂乙酸丁酯组装产物的单晶,晶体结构显示主客体的计量比为 1:2,超分子呈“头对尾”的管道状堆积结构^[35](图 6)。

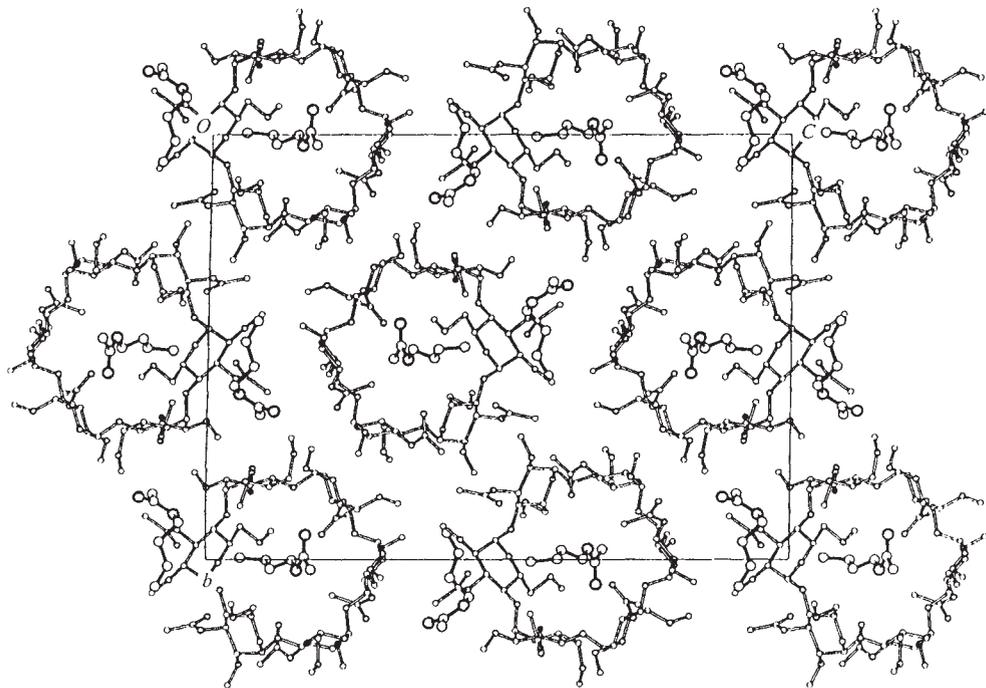


图 6 乙酸丁酯-六-(3-O-乙酰基-2,6-二-O-甲基)- α -环糊精的晶体结构

Fig. 6 Structure of butylacetate-6-(3-O-acetyl-2,6-di-O-methyl)- α -cyclodextrin

全二甲基- α -环糊精可以包含某些小分子形成笼状结构,这些小分子比如 1-丙酸或 I_2 在插入空穴后,通常要向大口端漂移,并且与主体的结合也不比与 α -环糊精结合牢固^[36]。全二甲基化 β -环糊精空穴可用于包含萘及其衍生物,在 2-萘甲酸的包合物中,萘环插进主体空穴,羧基暴露于腔外^[37]。对碘苯酚或对硝基苯酚与全二甲基- β -环糊精形成计量比为 1:1 的晶态包合物,但从结构上看,这些客体分子并没有真正嵌入主体腔内,而是位于两个主体分子的空隙处^[38]。由于甲基数量多,即使空隙处仍是疏水性氛围,当其体积、形状与客体分子相匹配时,也可以用于接纳客体分子。与 α -环糊精比较,在对碘苯胺、苯甲醛和对硝基苯酚与全甲基- α -环糊精形成的包合物中,这些客体分子都不同程度地移向空腔大口端^[39]。大环的柔性使其可以调整构象以有利于客体分子能够更好地进入,例如在全甲基- α -环糊精识别手性的扁桃酸时,会根据需要改变构象以便于有差异地包结每个光学异构体,*R*-扁桃酸深深地插入已发生畸变的全甲基- α -环糊精空穴内,客体的羟基与主体的二氧原子形成氢键,在 *S*-扁桃酸与全甲基- α -环糊精包合物中,客体的苯环仅从主体大口端部分地插入其中。在全甲基

- α -环糊精-4-联苯乙酸包合物中,主体空穴选择性地优先包结联苯基^[40],显示疏水-疏水相互作用在环糊精对客体的识别过程中起着重要作用。

4 结束语

弄清环糊精及其包合物的确切结构,对于环糊精的修饰、有机反应的选择性、催化机理的研究、手性分子的识别以及与药物、过渡金属配合物的分子组装等方面而言,将起十分重要的启示作用。到目前为止,关于环糊精及其包合物的晶体结构的报道还十分有限,这与它们的单晶难于培养或容易风化有关。随着环糊精化学研究的深入和结晶技术的不断改进,预计不久的将来有关环糊精晶体结构方面的研究将会得到迅速地发展和完善。

致谢:第一作者在日本从事与本文有关的环糊精衍生物晶体结构研究工作时,曾得到 Harata 教授的支持和帮助,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Rivichandran R., Divakar S. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1998**, **30**, 253.
- [2] Eric P., Yves C. G., Anne R. *Anal. Chem.*, **2000**, **72**, 1263.
- [3] SONG Le-Xin (宋乐新), MENG Qing-Jin (孟庆金), YOU Xiao-Zeng (游效曾) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1997**, **13**(4), 368.
- [4] Hybl A., Rundle R. E., Williams D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, **87**, 2779.
- [5] Harata K. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**, 1803.
- [6] Harata K., Endo T., Ueda H., Nagai T. *Supramol. Chem.*, **1998**, **9**, 143.
- [7] Fujiwara T., Yamazaki M. et al *Nippon Kagaku Kaishi*, **1983**, 181.
- [8] Fujiwara T., Tanaka N., Kobayashi S. *Chem. Lett.*, **1990**, 739.
- [9] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, **63**, 2481.
- [10] Harata K., Hirayama F., Arima H., Miyaji T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, **1992**, 1159.
- [11] Di Blasio B. et al *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1992**, **89**, 7218.
- [12] Bonomo R. P., Blasio B. D. et al *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 4497.
- [13] Harata K., Rao T. et al *Carbohydr. Res.*, **1991**, **222**, 37.
- [14] Harata K. et al *Nippon Kagaku Kaishi*, **1983**, 173.
- [15] Ding J., Saenger W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 8081.
- [16] Mavaridis I. M., Hadjoudis E. *Carbohydr. Res.*, **1992**, **229**, 1.
- [17] Ding J., Steiner T., Saenger W. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1991**, **47**, 731.
- [18] Shibakami M., Sekiya A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1742.
- [19] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, **52**, 2451.
- [20] Vicens J., Fujiwara T., Tomita K. *J. Incl. Phenom.*, **1988**, **6**, 577.
- [21] Noltemeyer M., Saenger W. *Nature*, **1976**, **259**, 629.
- [22] SONG Le-Xin, MENG Qing-Jin, YOU Xiao-Zeng *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **498**, C1.
- [23] Chetcuti P. A., Moser P., Rihs G. *Organometallics*, **1991**, **10**, 2895.
- [24] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, **49**, 1493.
- [25] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, **51**, 1644.
- [26] SONG Le-Xin (宋乐新), MENG Qing-Jin (孟庆金), YOU Xiao-Zeng (游效曾) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica)*

Sinica), **1995**, **53**, 916.

- [27] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, **49**, 2066.
[28] Lindner K., Saenger W. *Carbohydr. Res.*, **1982**, **107**, 7.
[29] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, **57**, 2596.
[30] Jogun K. H., Stezowski J. J. *Nature*, **1979**, **278**, 667.
[31] Hamilton J. A., Chen L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 5833.
[32] Mavridis I. M., Hadjoudis E., Tsoucaris G. *Carbohydr. Res.*, **1991**, **220**, 11.
[33] Kamitori S., Hirotsu K., Higuchi T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 2409.
[34] Harata K., Hirayama F., Imai T., Uekama K., Otagiri M. *Chem. Lett.*, **1984**, 1552.
[35] Harata K., SONG Le-Xin, Morii H. *Supromol. Chem.*, **2000**, **11**, 217.
[36] Harata K. *Chem. Lett.*, **1986**, 2057.
[37] Harata K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 546.
[38] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, **61**, 1939.
[39] Harata K., Uekama K. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, **54**, 1954.
[40] Harata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, **60**, 497.

Progress on Supramolecular Structure of Inclusion Compounds of Cyclodextrins and their Derivatives

SONG Le-Xin* ZHOU Tao-Yu GUO Zi-Jian

Cyclodextrins (CDs) are cyclic oligosaccharides consisting of six or more *D*-glucose units. One of most prominent properties of these compounds is the formation of inclusion compounds with a variety of guest molecules. Since the first success in 1965 for the structure determination of the α -cyclodextrin inclusion compound with potassium acetate, structures of more than 100 crystalline inclusion compounds have been reported. X-ray crystallography has been a major source of information about the three-dimensional structure of the host-guest interactions. In this paper a review is presented on the advancement of supramolecular structure of inclusion compounds for cyclodextrins and their derivatives.

Keywords: cyclodextrin inclusion compound crystal structure