Les calixarènes : de la Bakélite aux édifices supramoléculaires

Zouhair Asfari* *docteur,* **Jacques Vicens*** *chargé de recherche*

Grâce à la docilité de l'imagination, les propriétés d'un édifice et celles intimes d'une substance quelconque s'éclairent mutuellement.

La méthode de Léonard de Vinci

Paul Valéry

Les calixarènes sont des macrocycles formés de n unités phénoliques (n = 4-8) liées entre elles par des ponts méthyléniques au niveau des positions *ortho* de la fonction hydroxyle. Les calixarènes sont généralement préparés par condensation du formaldéhyde sur un *p*-alkylphénol en présence d'une base à haute température. Ils ont été appelés calixarènes par C. D. Gutsche en raison de l'analogie de forme entre le tétramère cyclique dérivant du *p*-phényl phénol et un vase grec du nom «calix crater». Les tétramères cycliques existent sous quatre conformations : cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée. L'association d'une conformation avec l'introduction de substituants fonctionalisés pour une propriété choisie en font des «plates-formes» de choix pour le chimiste moléculaire et supramoléculaire. L'engouement actuel des chimistes pour ces nouvelles structures et architectures moléculaires provient vraisemblablement de la haute symétrie de ces molécules qui leur confère, en même temps, que la possibilité d'aller vers des édifices de plus en plus sophistiqués par des réactions d'auto-assemblage simples, une beauté intrinsèque allant de pair avec les propriétés espérées. Ils sont l' objet d'études fondamentales dans la chimie, la physique et la biochimie. Depuis peu de temps ils font leurs débuts dans l'industrie.

* École Européenne des Hautes Études des Industries chimiques de Strasbourg, URA 405, Chimie des interactions moléculaires spécifiques, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.68.00. Fax : 88.60.45.39.

Historique et synthèse

Bien que la chimie des calixarènes se soit développée durant les dix dernières années [1,2], leur existence remonte aux premières condensations d'un phénol sur le formaldéhyde pour donner une résine phénolique. En 1872, A. von Baeyer [3]

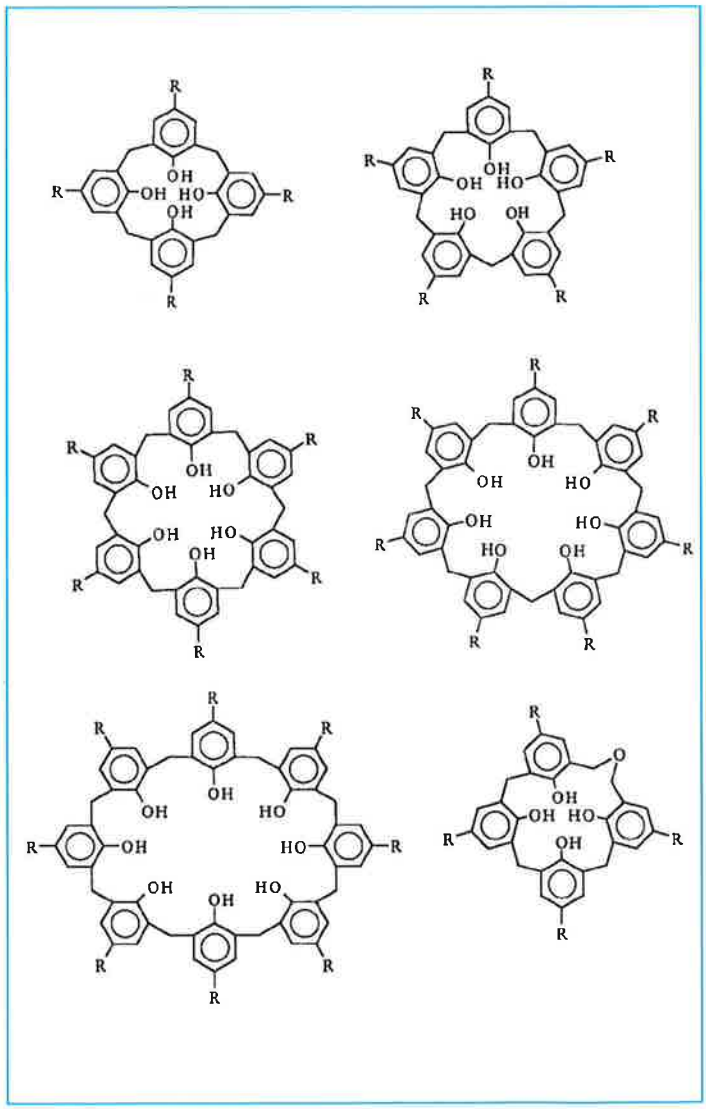

Figure 1 - **Les calixarènes, des produits de condensation d'un *p*-alkylphénol avec le formaldéhyde.**

condense pour la première fois à Strasbourg du paraformaldéhyde en solution aqueuse sur du phénol en présence de soude. Après chauffage il obtient une résine qu'il ne peut caractériser. Trente ans plus tard, L. Baekeland [4] utilise la même réaction pour fabriquer une résine à la fois élastique et résistante qu'il commercialise sous le nom de «Bakélite» avec le succès que l'on connaît. Afin de réduire le degré de condensation et de réticulation, Zinke et Ziegler [5], en 1944, utilisent des phénols substitués en position *para* et identifient, par le moyen de la microanalyse et de la spectrométrie infrarouge, le tétramère cyclique dérivant du *p-tert*-butylphénol. En 1978, Gutsche et coll. [6] décrivent la synthèse des tétra-, hexa- et octamères cycliques à partir du même phénol et introduisent le nom de calixarènes pour désigner cette famille de macrocycles. La *figure 1* montre la mosaïque complète des calixarènes ainsi que la structure d'un *bis*homooxacalix[4]arène (contenant un motif $-CH_2O-$ supplémentaire dans l'anneau du macrocycle) aussi isolé au cours des réactions de préparation des calixarènes. A la suite des travaux de Gutsche, les calixarènes deviennent des molécules qui entrent rapidement dans le domaine de la chimie supramoléculaire [7] au même titre que les éthers couronnes, les cryptands, les sphérands et les cyclodextrines.

Études conformationnelles

La représentation spatiale obtenue à partir de modèles moléculaires indique que les calixarènes peuvent adopter différentes conformations et qu'avec une augmentation du nombre de noyaux aromatiques, le macrocycle devient plus flexible. L'analyse conformationnelle des calixarènes s'effectue par les moyens de la RMN et de la cristallographie [8]. Ces deux techniques montrent qu'à basse température ou à l'état solide les calix[4]- et -[5]arènes adoptent une conformation cône [8]. Les calix[6]arènes ont une conformation stable de cône pincé [8]. Les calix[7]arènes ne présentent aucune symétrie [8]. Les calix[8]arènes sont hautement symétriques avec une conformation en couronne ou en anneau plissé [8]. Malgré les différences de taille de cycle, les énergies d'interconversion des calixarènes sont du même ordre de grandeur de ~ 12-14 kcal/mole [8]. Ce même ordre de grandeur est expliqué par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires circulaires entre les fonctions hydroxyles. Ces liaisons hydrogène dirigent le processus d'interconversion [8].

La *figure 2* montre les quatre conformations, qui ont été attribuées aux calix[4]arènes que Gutsche a appellées : conformations cône, cône partielle, 1,2-alternée et 1,3-alternée [8]. La conformation cône est la plus stable alors que la conformation 1,2-alternée est la plus rare [8].

Reconnaissance de molécules neutres

La présence de noyaux aromatiques dans un arrangement cyclique donne aux calixarènes une structure semblable à celle des cyclodextrines. Par exemple, le tétramère dans la conformation cône présente une cavité hydrophobe pouvant accueillir des molécules aromatiques telles que le benzène ou le toluène [9]. La forme de la cavité hydrophobe déterminée par diffraction aux rayons-X à l'état cristallin a une symétrie C_{4v} potentiellement

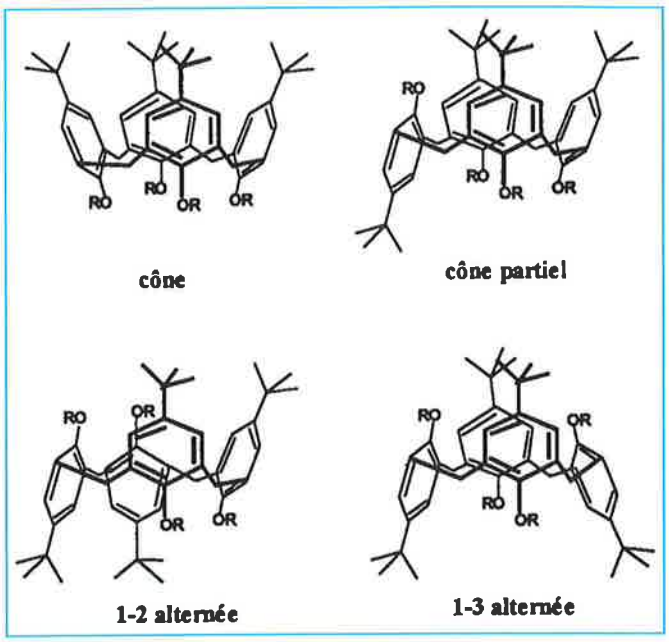

Figure 2 - **Différentes conformations des calix[4]arènes.**

capable de reconnaissance moléculaire [9]. Dans la plupart des cas, les inclusions étudiées à l'état solide sont dues à des interactions attractives du type CH_3-π [9].

Cette observation a permis la mise au point de la séparation des isomères du xylène [10]. La méthode est simple. Il suffit de cristalliser le calixarène qui va piéger le substrat dans un mélange équimoléculaire d'*ortho*, *méta* et *paraxylènes* [10]. Après filtration, les cristaux isolés sont dissous dans du chloroforme et analysés par chromatographie gazeuse afin de déterminer les proportions relatives en isomères ayant été inclus [10]. L'histogramme de la *figure 3* montre que *p-iso*-propylcalix[4]arène a piégé lors de la cristallisation 9 molécules de *para*-xylène pour 1 de *méta*-xylène [10]. Le *p*-iso-propyl*bis*-homooxacalix[4]arène a inclus préférentiellement 9 molécules d'*ortho*-xylène pour 1 de *para*-xylène [10].

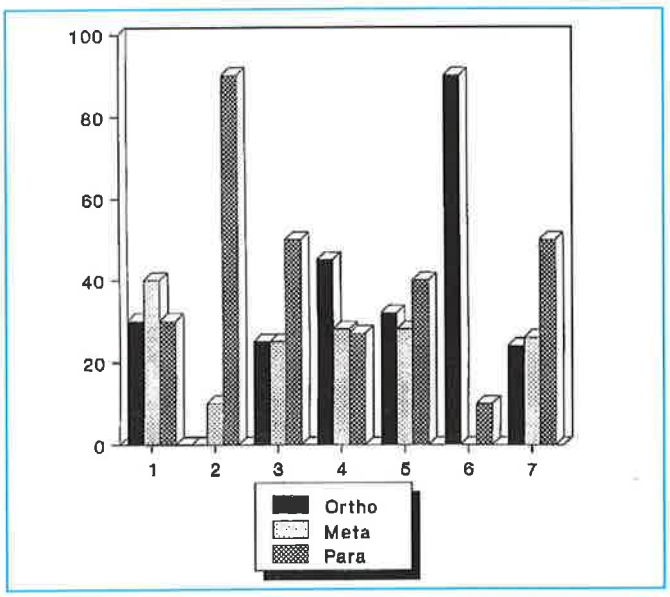

Figure 3 - **Pourcentage d'extraction des xylènes par des calixarènes.**
1. Mélange initial ; 2. *p*-iso-propylcalix[4]arène ; 3. *p-tert*-butylcalix[4]arène ; 4. *p-tert*-octylcalix[4]arène ; 5. double *p*-méthylcalix[4]arène ; 6. *p*-iso-propyl-bishomooxacalix[4]arène ; 7. benzopinacole.

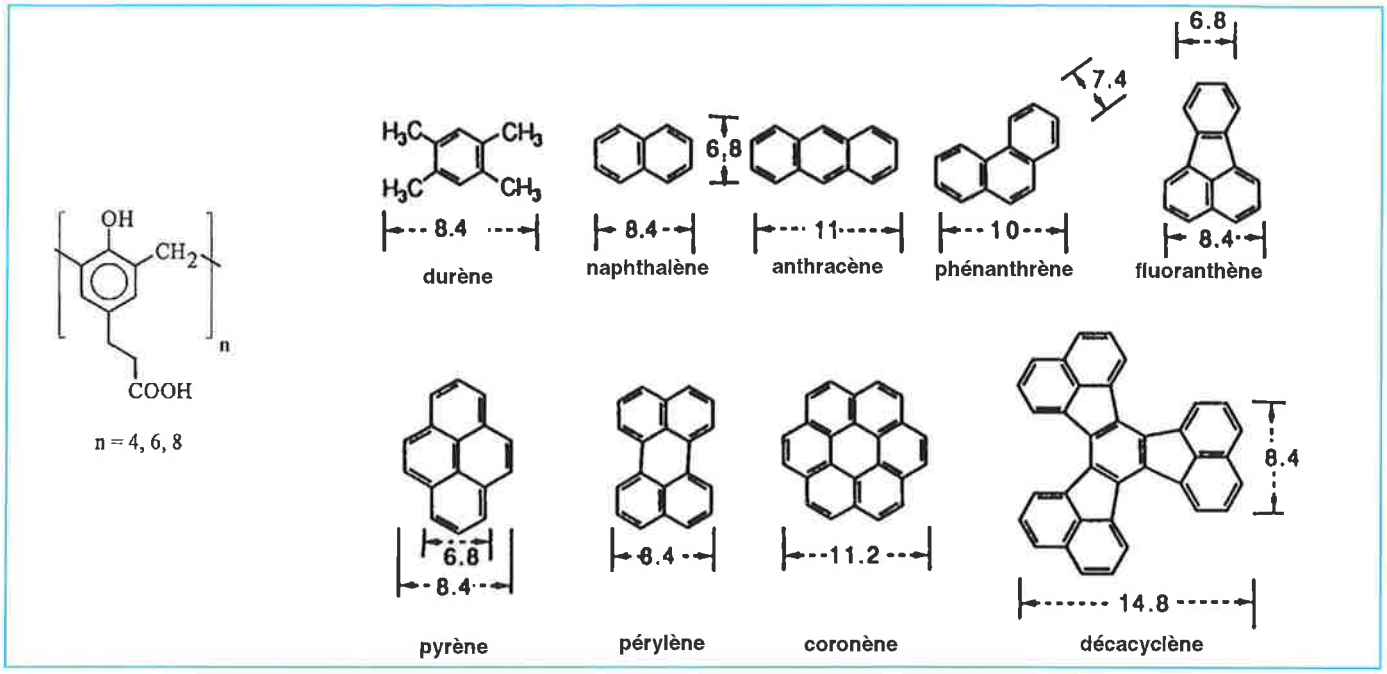

Figure 4 - **Dimensions des molécules extraites par les calixarènes substitués en *para* par l'acide propionique.**

Cette méthode de purification a permis d'isoler le fullerène (C_{60}) pur à 99,8 % par cristallisation fractionnée d'un mélange (C_{60})/(C_{70})/(composés inconnus) dans les proportions 72/13/15 en utilisant le *p-tert*-butylcalix[8]arène comme récepteur moléculaire [11].

De la même façon, les calixarènes substitués en position *para* par l'acide propionique ainsi rendus solubles dans l'eau sont capables d'extraire dans ce milieu liquide des molécules aromatiques à l'état solide [12]. Les résultats d'extraction sont expliqués par une complémentarité de dimensions entre la cavité hydrophobe du calixarène et la taille de la molécule incluse [12]. Par exemple, les dérivés calix[4]arènes sont trop petits pour inclure le naphtalène ou le durène alors que les calix[8]arènes sont trop petits pour inclure le coronène et le décacylène [12]. La *figure 4* donne les dimensions des molécules extraites.

Reconnaissance d'un ion

Les calixarènes isolés au cours des réactions de condensation sont chimiquement transformables en trois endroits : les fonctions hydroxyles, les noyaux aromatiques et les ponts méthyléniques [1,2]. L'introduction de groupements ionophores pouvant interagir avec des cations métalliques, associée à la conformation du calixarène «plate-forme» de base, conduit à l'élaboration de récepteurs ou de ligands capables de complexer sélectivement un cation [13]. La réaction d'O-alkylation du *p-tert*-butylcalix[4]arène avec le bromoacétate d'éthyle conduit à un récepteur ayant une forte sélectivité de complexation pour le sodium, due à la conformation cône du calixarène induisant une convergence des groupements carbonyles vers le métal [14]. Cette convergence a été démontrée pour le dérivé tétraamide du *p-tert*-butylcalix[4]arène par diffraction aux rayons-X à l'état cristallin de son complexe avec KSCN [15]. La structure complexe est donnée dans la *figure 5*. D'une manière générale, les réactions avec les composés α-halogénocarbonylés ont conduit à des familles de calix[4]- et calix[6]arènes, supportant des fonctions esters, carbonyles, amides, thioamides et carboxyliques capables de complexer les cations [16]. L'introduction de pontages en position 1,3- (le pontage se fait entre deux atomes d'oxygène opposés) produit des macrobicycles tels que les calix-couronnes [17], les calix-sphérands [18], les calix-cryptands [19] et les calix-base de Schiff [20] présentant des propriétés uniques de complexation.

Un double pontage permet la synthèse de calix[4]-*bis*-couronnes, montrés dans la *figure 6*, dont la haute symétrie due à la conformation 1,3-alternée du calix[4]arène est adaptée à la complexation des cations sphériques tels que les alcalins [21]. Ces derniers calixarènes sont préparés par réaction du calix[4]arène avec différents polyéthylèneglycolditosylates choisis après arrachement des protons phénoliques par une base forte. Les calix[4]arène-*bis*-couronnes comportant 6 atomes d'oxygène dans la chaîne glycolique ont montré des sélectivités importantes lors du transport du césium à travers des membranes liquides supportées pour la décontamination de milieux modélisant les effluents acides (milieux nitriques) à forte teneur en sodium. Les sélectivités peuvent être de l'ordre sodium/césium 1/50 000 [21].

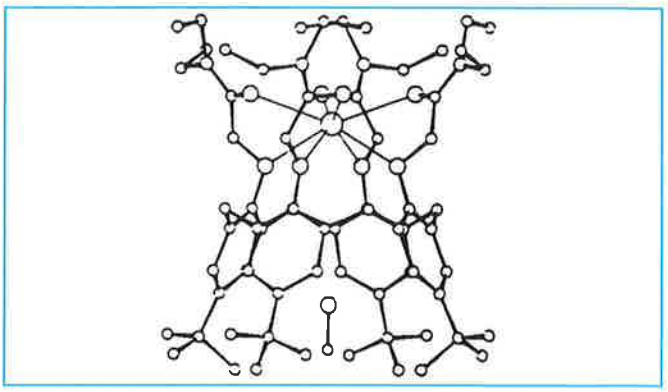

Figure 5 - **Structure par diffraction RX du complexe 1:1 entre le tétramide du *p-tert*-butylcalix[4]arène et KSCN.**

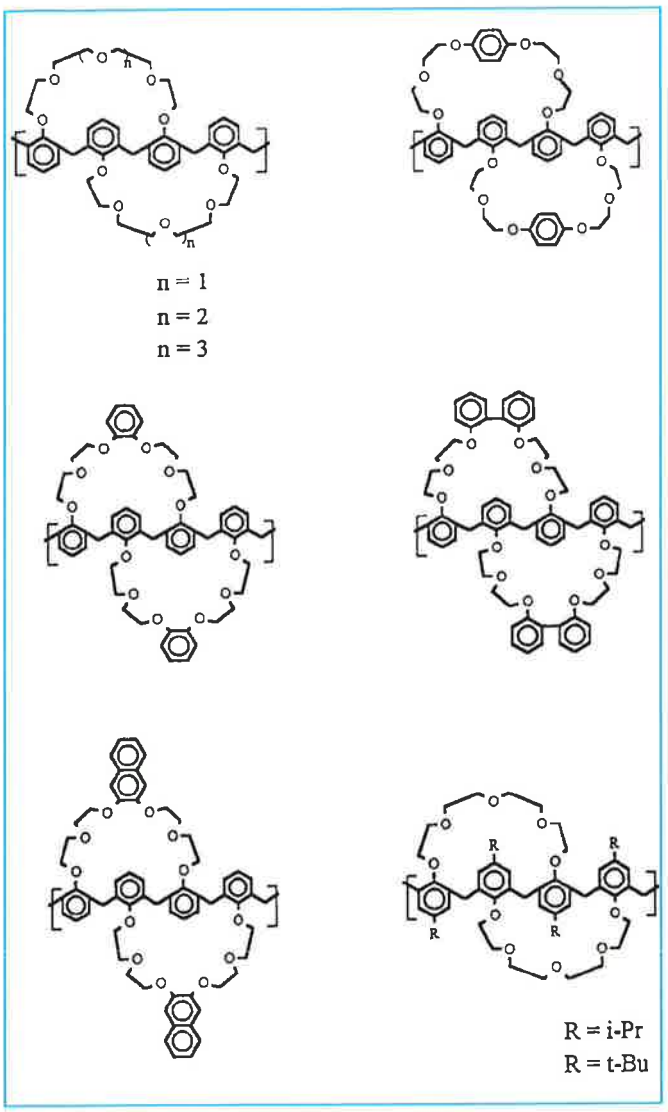

Figure 6 - **Différents calix[4]-*bis*-couronnes synthétisés.**

La reconnaissance cationique et les fortes sélectivités de complexation et de transport observées ont fait que les ligands tétraestercalix[4]arènes ont trouvé un première application en chimie analytique dans la mise au point d'électrodes sélectives [22] et de senseurs chimiques [23] pour les métaux alcalins et alcalino-terreux .

Plus récemment, les chimistes se sont appliqués à préparer des calixarènes récepteurs d'anions. Le 1,3-*p-tert*-butylcalix[4]arène-*bis*-4-amidopyridine complexe les halogénures alors que sa forme 4-amidopyridinium complexe l'anion PF_6^{2-} [24]. L'introduction de quatre groupements sulfonamides sur les positions *para* des noyaux aromatiques du dérivé O-tétraglycolique conduit à un récepteur sous la conformation cône pouvant complexer $H_2PO_4^-$, HSO_4^-, Cl^-, NO_3^- et ClO_4^- [25]. La cavité tridimensionnelle complexe mieux l'ion tétraédrique HSO_4^- que l'ion sphérique Cl^- et que l'ion plan NO_3^- [25].

Synthèse de métallocalixarènes

La labilité des protons phénoliques a permis la synthèse de composés organométalliques à partir des calixarènes dans lesquels le métal est directement coordiné aux atomes d'oxygène des calixarènes. Les réactions d'amides métalliques $[Ti(NMe_2)_4]$, $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ et $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ avec le *p-tert*-butylcalix[4]arène conduisent aux premiers dérivés présentant des liaisons du type σ avec des métaux de transition [26]. Les calixarènes sont rigidifiés sous la conformation cône comme représenté dans la *figure 7a* et se trouvent sous forme de dimère [26].

Par arrachement des protons par des bases faibles comme la triéthylamine suivi d'une réaction avec des sels minéraux, des complexes de coordination sont isolés par formation directe de liaisons O-métal des calixarènes avec des lanthanides [27]. En particulier le *p-tert*-butylcalix[8]arène piège 2 lanthanides différents permettant de mettre en évidence des transferts d'énergie entre les 2 métaux [27]. Le complexe bimétallique apparaît dans la *figure 7b*.

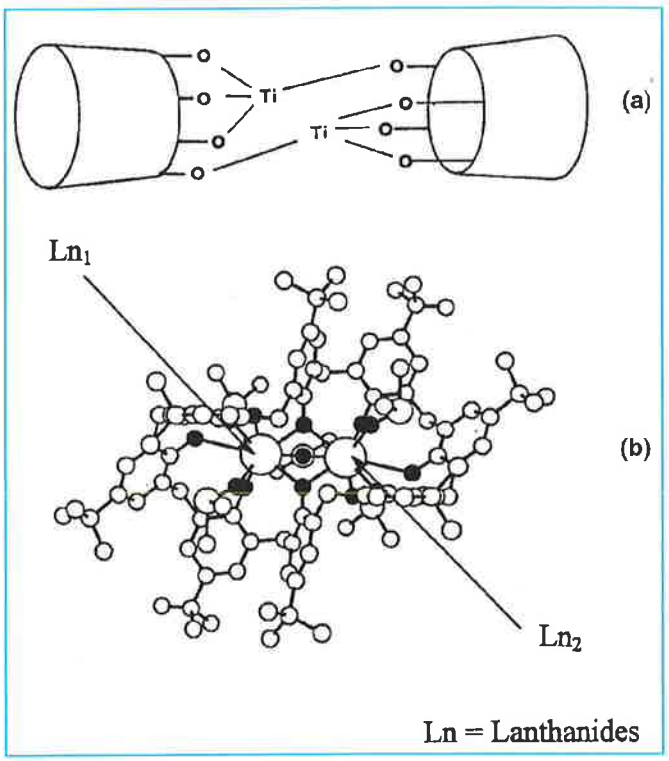

Figure 7 - **a) Complexe de titane du calix[4]arène ; b) Complexe bimétallique (deux lanthanides sont inclus) du *p-tert*-butylcalix[8]arène.**

Calixarènes solubles dans l'eau

Le traitement des calixarènes par H_2SO_4 à 100 °C conduit à des dérivés sulfonés sur la position *para* libre qui sont solubles dans l'eau [28]. Ces récepteurs peuvent maintenir des molécules organiques dans une phase aqueuse [28]. Une application biomimétique de cette propriété a été la catalyse de l'hydrolyse acide des 1,4-dihydronicotinamides [28] dont le mécanisme est décrit par la *figure 8*.

De plus, certains de ces dérivés se sont avérés être des superuranophiles. A partir de considérations sur la structure pseudo-plane penta- ou hexacoordinée de UO_2^{2+} le *p*-sulfonatecalix[6]arène et son dérivé O-hexacarboxylique ont montré des constantes de stabilité vis-à-vis de cet ion de l'ordre de 19 en unités logarithmiques [28]. Les fortes sélectivités pour l'ion uranyle vis-à-vis d'autres métaux ont trouvé une application dans la récupération de UO_2^{2+} dans les eaux marines [28]. Récemment, le même groupe de recherche a synthétisé un

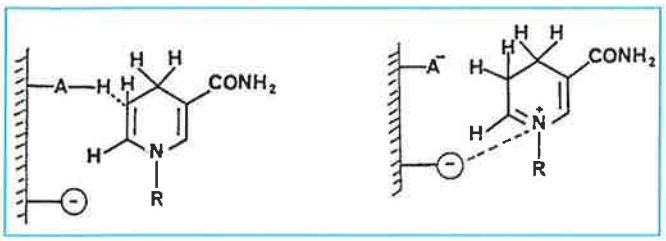

Figure 8 - **Catalyse des 1,4-dihydronicotinamides.**

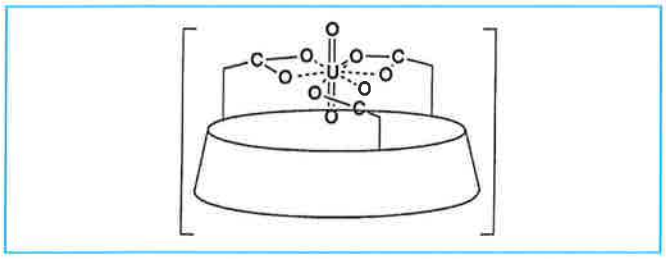

Figure 9 - **Structure du complexe entre l'ion UO_2^{2+} et le dérivé triméthoxy triacide du calix[6]arène.**

calix[6]arène comportant 3 résidus carboxyliques donnant une symétrie C_3 au récepteur [29]. Ce récepteur est trés sélectif vis-à-vis de l'ion uranyle au cours d'extraction eau-chloroforme [29]. L'extraction implique la formation d'un complexe 1:1, représenté dans la *figure 9*, qui imite la structure du complexe uranyle tricarbonate $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ stable [29].

Propriétés photophysiques

Les propriétés de préorganisation ont été utilisées pour encapsuler des lanthanides connus pour leurs propriétés de luminescence. Ainsi le tétraacétamide du *p-tert*-butylcalix[4]arène forme des complexes 1:1 avec Eu^{3+}, Tb^{3+} et Gd^{3+}. Le complexe du Tb^{3+} montre un rendement quantique de luminescence ($\phi = 0,2$) et un temps de durée de vie (1,5 ms) importants au cours d'une excitation par lumière ultraviolette du complexe dans l'eau [30]. Le fort rendement quantique est expliqué par un transfert d'énergie intramoléculaire ligand-métal et par une forte encapsulation du lanthanide au sein du calixarène évitant une interaction avec des molécules d'eau [30]. Des considérations mécanistiques indique que le calixarène possède un niveau d'énergie $^3\pi\pi^*$ permettant un transfert énergétique vers les niveaux $^5D_3$ ou $^5D_4$ [30].

Ce système a été transformé par introduction d'un groupement photosensible au niveau d'une fonction amide. La présence de ce groupement-relais du type absorption-transfert d'énergie-émission devrait permettre l'obtention de luminescence à partir de n'importe quel lanthanide et avoir ainsi des sondes de différentes couleurs d'émission [31]. Ce mécanisme de relais est montré dans la *figure 10*.

De la même façon, le tétraester du *p-tert*-butylcalix[4]arène comportant des groupements anthracéniques a une intensité du spectre de fluorescence fortement affecté par la présence d'un cation alcalin au cours d'une irradiation à 388 nm dans une solution de méthanol [31]. Cette propriété devrait permettre la mise au point de détecteurs optiques pour l'analyse de traces de K^+, Li^+ et Na^+dans des buts cliniques [32]. Trés récemment, le greffage de complexes trispyridylruthénium sur le *p-tert*-butylcalix[4]arène a conduit à des senseurs luminescents sensibles au pH qui fonctionnent par transfert électronique photoinduit intramoléculairement [33].

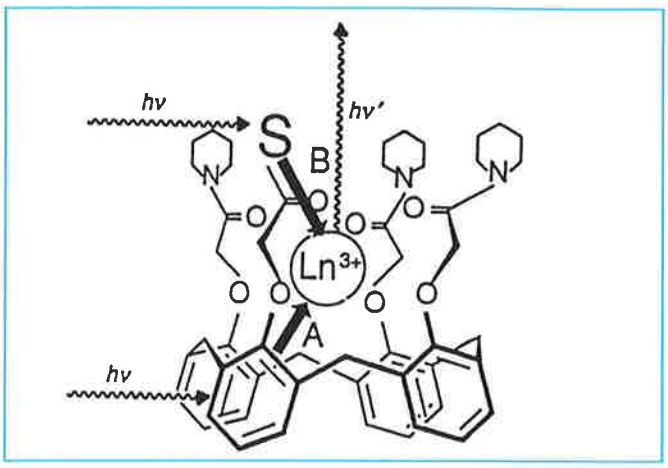

Figure 10 - **Tétramide du *p-tert*-butylcalix[4]arène supportant un groupement relais photosensible.**

Auto-assemblage moléculaire

Les *p*-octadécylcalixarènes préparés à partir du phénol substitué en position *para* par une chaine aliphatique linéaire contenant 18 carbones forment des monocouches du type Langmuir-Blodgett (LB) à l'interface air-eau. La formation d'une monocouche nécesssite que l'eau soit basique (10^{-3}M en NaOH). Les surfaces limites sont de 103 et 106 $Å^2$ par molécule respectivement pour les *p*-octadécylcalix[4]arène [34] et *p*-octadécyl*bis*homooxacalix[4]arène [35]. La *figure 11a* montre une modélisation de la monocouche effectuée pour le *p*-octadécyl*bis*homooxacalix[4]arène [35].

L'introduction de groupements esters au niveau des OH des *p-tert*-octylcalixarènes conduit à des monocouches sensibles à l'identité d'un cation dans la phase aqueuse. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pendant les études physico-chimiques de complexation [36].

Par introduction de groupements photoréactifs sur les calixarènes organisés en monocouches, on peut préparer des films polymérisés (*figure 11b*) perméables aux gaz et permettant leur séparation. Ainsi on observe des sélectivités de séparation $He/SF_6 = 6$ et $He/N_2 = 2,6$ [37].

L'introduction de longues chaînes aliphatiques en position *para* accompagnée d'une rigidification des calixarènes a aussi permis l'élaboration de cristaux liquides. La construction de la molécule mésogène commence par le couplage en position para du calix[4]arène avec une fonction phényle-azo-méthine comportant 3 longues chaînes dodécyles [38]. La rigidification sous forme cône se fait par un pontage des 4 oxygènes phénoliques par un groupe oxo-tungstène [38]. Le mésogène ainsi produit présente des mésophases colonnaires stables sur une plage de température de plus de 200 °C [38]. L'addition de diméthyl formamide (DMF) provoque une destruction de l'effet cristal liquide [38]. Ceci est expliqué par une organisation tête-queue du cristal liquide, comme indiqué dans la *figure 11c*, qui est détruite par inclusion de la DMF dans la cavité du calix[4]arène [38].

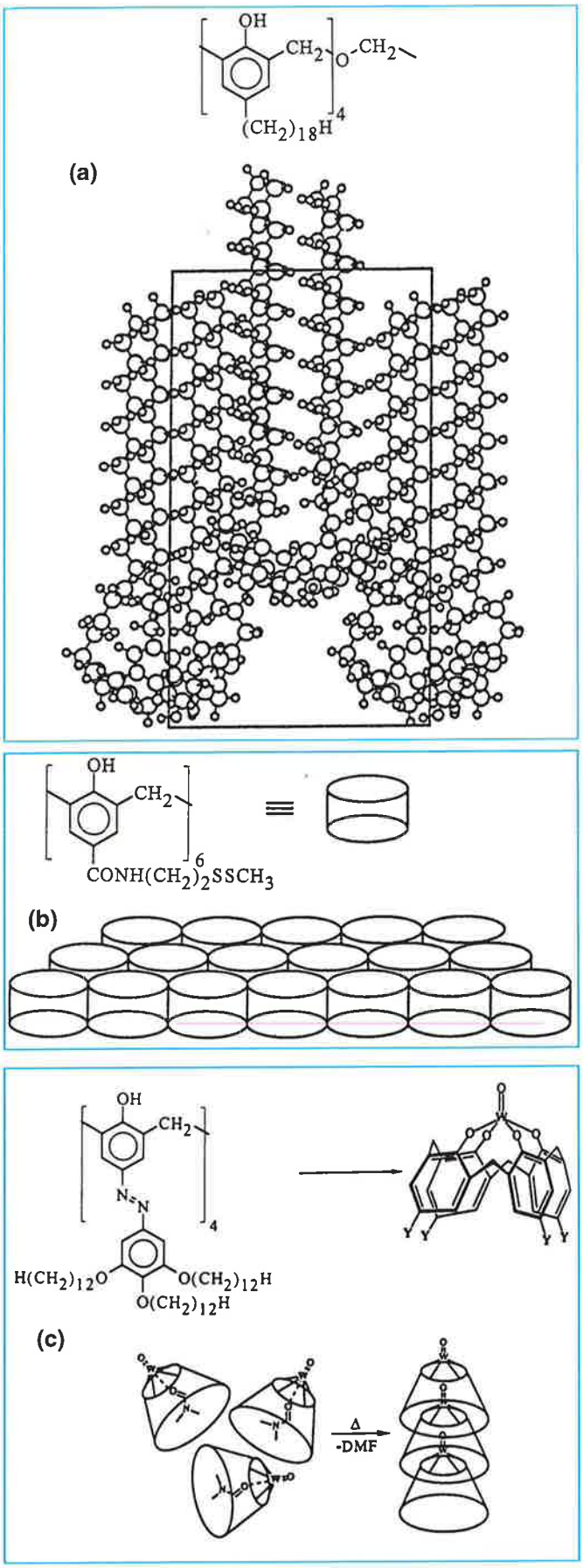

Figure 11 - **a) Monocouche du type Langmuir-Blodgett du *p*-octadécyl-*bis*-homooxacalix[4]arène ; b) Organisation en monocouche polymérisée perméable aux gaz ; c) Structure supposée des mésophases colonnaires du composé oxo-tungstène.**

Réactions d'auto-assemblage

Nous avons vu précédemment que les calixarènes montrent des propriétés d'inclusion, de complexation et d'auto-organisation moléculaire par la formation de liaisons non covalentes en complémentarité spatiale faisant intervenir des énergies d'interactions faibles comme le fait une enzyme liée à son substrat. Probablement, aussi, à cause de leur géométrie et de leur haute symétrie, les calixarènes sont capables d'effectuer des réactions d'auto-assemblage covalent dans lesquelles plusieurs liaisons covalentes sont formées à la fois. Par exemple, la réaction du *p-tert*-butylcalix[4]arène avec le pentaéthylèneglycolditosylate conduit en une seule étape à un double-calix-double-éther-couronne. Au cours de cette réaction, 8 liaisons -O-CH_2- sont formées avec un rendement de 45 % [39]. La double-porphyrine-double-calixarène montrée dans la figure est obtenue par réaction d'un calix[4]arène comportant deux fonctions carbonyle avec le dipyrrylméthane par combinaison de 12 centres réactifs localisés sur 6 molécules différentes. Bien que le rendement soit faible (0,4 %) il est supérieur au rendement statistique [40]. La *figure 12* montre ces deux dernières molécules.

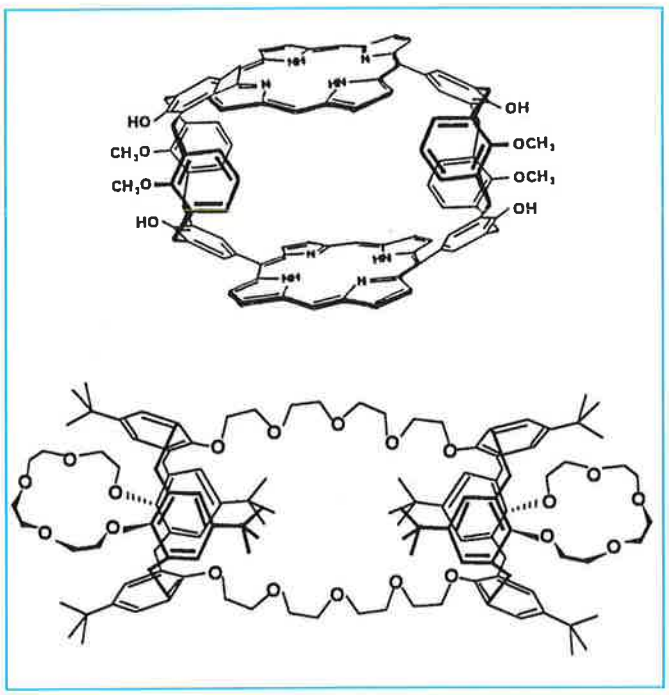

Figure 12 - **Double calix double éther couronne et double calix double porphyrine formés au cours de réactions d'auto-assemblage covalent.**

Conclusion

La plupart des travaux présentés dans cet article traite de la synthèse de nouveaux macrocycles à partir de produits anciens : les calixarènes. Les modifications apportées aux calixarènes primitifs permettent de préparer des dérivés présentant des propriétés choisies. Les fonctions introduites chimiquement conduisent à des récepteurs moléculaires pour les besoins de la chimie de complexation d'espèces neutres ou ioniques. Les propriétés de reconnaissance, qui en découlent, permettent de développer des modèles biomimétiques,

des catalyseurs supramoléculaires, des récepteurs hautement sélectifs pour la séparation de mélanges, la purification de solvants, des transporteurs pour la séparation d'espèces métalliques. Ils entrent dans l'élaboration d'électrodes spécifiques. Ils sont des composés photoniques utilisés comme sondes fluorescentes et, plus récemment, ont été appréhendés comme transistors moléculaires [41]. D'autres modifications conduisent à des composés moléculaires qui s'organisent spontanément en une architecture supramoléculaire désirée. Certaines molécules s'organisent en monocouches qui peuvent être polymérisées pour donner des matériaux poreux qui séparent des gaz. D'autres s'organisent en phases colonnaires pour donner des cristaux liquides. Enfin, les calixarènes ont montré des propriétés antituberculeuses [42].

Le développement des calixarènes s'inscrit dans des perspectives se situant dans les différents domaines de la chimie (chimie organique, chimie supramoléculaire, chimie analytique, physico-chimie, chimie industrielle), de la physique (matériaux moléculaires, photophysique, optique non linéaire) et de la biologie (modèle d'enzyme, propriétés physiologiques, utilisation clinique).

Références

[1] Gutsche C.D., *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.

[2] Vicens J., Böhmer V., Calixarenes : a Versatile Class of Macrocyclic Compounds, Topics in *Inclusion Science*, vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.

[3] Von Baeyer A., *Ber.*, **1872**, *5*, 25.

[4] Plus de 400 brevets à partir de Baekeland L. H. , US Patent 942,699, octobre **1908**.

[5] Zinke Z., Ziegler E., *Chem. Ber.*, **1944**, *77*, 264.

[6] Gutsche C. D., Muthukrishnan R., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 4905.

[7] Lehn J.-M., *Encyclopedia Universalis*, **1990**, 1827.

[8] Gutsche C. D., dans la référence [2], p. 3-37 ; Perrin M, Oehler D., dans la référence [2], p. 65-85.

[9] Andretti G.D., Ugozzoli F., dans la référence [2], p. 87-123.

[10] Vicens J., Armah A. E., Fujii S., Tomita K.-I., *J. Incl. Phenom.*, **1991**, *10*, 159.

[11] Suzuki T., Nakashima K., Shinkai S., *Chem. Lett.*, **1994**, 699.

[12] Gutsche C. D., Alam I., *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 4689.

[13] Ungaro R., Pochini A., dans la référence [2], p. 127-147.

[14] Arduini A., Ghidini E., Pochini A., Ungaro R., Andreetti A., Calestani G., Ugozzoli F., *J. Incl. Phenom.*, **1988**, *6*, 119.

[15] Schwing M.-J., Mc Kervey M.A., dans la référence [2], p. 149-172.

[16] Arnaud-Neu F., Collins E.M., Deasy M., Ferguson G., Harris S.J., Kaitner B., Lough A.J., Mc Kervey M.A., Marques E., Ruhl B.L., Schwing-Weill M.-J., Seward E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8681.

[17] Alfieri C., Dradi E., Pochini A., Ungaro R., Andreetti G. D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1075.

[18] Djistra P., Brunink J.A., Bugge K.E., Reinhoudt D.N., Harkema S., Ungaro R., Ugozzoli F., Ghidini E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7567.

[19] Beer P.D., Martin J.P., Drew M.G.B., *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 9917.

[20] Seangprasertkij R., Asfari Z., Arnaud F., Weiss J., Vicens J., *J. Incl. Phenom.*, **1992**, *14*, 141.

[21] Dozol J. F., Asfari Z., Hill C., Vicens J., Brevet français n° 92 14245, novembre **1992**.

[22] Diamond D., Svelha G., Seward E. M., Mc Kervey M.A., *Anal. Chim. Acta*, **1988**, *204*, 223 ; Telting-Diaz M., Diamond D., Smyth M.R., *Anal. Chem. Acta*, **1991**, *251*, 149 ; Sakaki T., Harada T., Deng G., Kawabata H., Kawahara Y., Shinkai S., *J. Incl. Phenom.*, **1992**, *14*, 285 ; Perez-Jimenez C., Harris S.J., Diamond D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 480 ; Grigg R., Holmes J.M., Jones S.K., Norbert W.D.J A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 185.

[23] Foster R. J., Cadogan A., Telting-Diaz M., Diamond D., Harris S.J., Mc Kervey M.A., *Sensors and Actuators B*, **1991**, *4*, 325.

[24] Beer P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J., Wear T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 828.

[25] Morzherin Y., Rudkevicht D.M., Verboom W. , Reinhouldt D.N., *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 7602.

[26] Olmstead M.M., Sigel G., Hope H., Xu X., Power P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8087.

[27] Bünzli J.-C.G., Harrofield J. McB., dans la référence [2], p.211-231.

[28] Shinkai S., dans la référence [2] p.173-198.

[29] Araki K., Hashimoto N., Otsuka H., Nagasaki T., Shinkai S., *Chem. Lett.*, **1993**, 829.

[30] Sabbatini N., Guardigli M., Mecati A., Balzani V. Ungaro R., Ghidini E., Casnati A., Pochini A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 878.

[31] Sato N., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1993, 621.

[32] Perez-Jiminez C., Harris S. J., Diamond D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 480.

[33] Grigg R., Holmes J.M., Jones S.K., Amilaprasadh Norbert W. D.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 185.

[34] Nakamoto Y., Kalinowski G., Böhmer V., Vogt W., *Langmuir*, **1989**, *5*, 1116.

[35] Asfari Z., Bayard F., Böhmer V., Decoret C., Gust W.-R., Malthête J., Vicens J., Vogt W., Weber P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *187*, 335.

[36] Ishikawa Y., Kunitake T., Matsuda T., Otsuka T., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 736.

[37] Conner M., Janout V., Regen S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1178.

[38] Xu B., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1159.

[39] Asfari Z., Abidi R., Arnaud F., Vicens J., *J. Incl. Phenom.*, **1991**, *13*, 163.

[40] Asfari Z., Weiss J., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 627.

[41] Cobben P.L.H.M., Eberink R. J.M., Bomer J.G., Bergveld P., Verboom W., Reinhoudt D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10573 ; Kimura K., Matsuba T., Tsujimura Y., Yokohama M., *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 2508.

[42] Jain M. K., Jahagirdar D. V., *Biochem.*, **1985**, *227*, 789.