

ensib
Ecole Nationale Supérieure
des Sciences de l'Information
et des Bibliothèques



Université
Claude Bernard
Lyon I

DESS Informatique Documentaire
Rapport de recherche bibliographique

Structure par Rayons X des Calixarènes

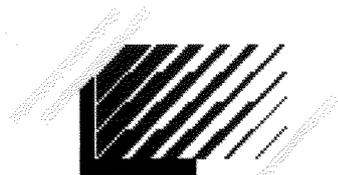
JARONI Bertrand

Sous la direction de

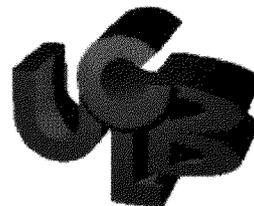
Mme M. PERRIN

Laboratoire de cristallographie de l'Université Claude Bernard LYON I

Année 1997-1998



ensib
Ecole Nationale Supérieure
des Sciences de l'Information
et des Bibliothèques



Université
Claude Bernard
Lyon I

DESS Informatique Documentaire
Rapport de recherche bibliographique

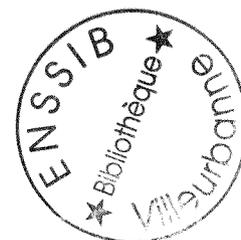
Structure par Rayons X des Calixarènes

JARONI Bertrand

Sous la direction de

Mme M. PERRIN

Laboratoire de cristallographie de l'Université Claude Bernard LYON I



Année 1997-1998

1998
17
13

STRUCTURE PAR RAYONS X DES CALIXARENES

JARONI Bertrand

RESUME

Les calixarènes forment une série extrêmement diversifiée d'oligomères cycliques et nous pouvons imaginer une véritable "ingénierie moléculaire" permettant d'obtenir les propriétés recherchées. Pour ce faire, il est nécessaire d'étudier leur structure, et cette bibliographie a été créée dans le but de recenser les travaux déjà réalisés sur ce sujet.

La méthodologie de recherche est également traitée dans ce rapport.

DESCRIPTEURS

calixarène, macrocycle
structure cristalline
diffraction RX, XRD

recherche documentaire

ABSTRACT

Calixarenes form a varied series of cyclic oligomers and we are able to imagine a real "molecular engineering" leading to the properties looked for. Therefore, it needs to study their structure and this bibliography has been realised with the aim of taking an inventory of the works still made.

The research methodology is also treated in this report.

KEYWORD

calixarene, macrocycle
crystal structure
X-ray diffraction, XRD

information retrieval

SOMMAIRE

I. PREMIERE PARTIE.....	4
I.1 INTRODUCTION.....	5
I.2 METHODOLOGIE DE RECHERCHE.....	5
I.2.1 Recherche en ligne sur DIALOG.....	5
I.2.1.1 Choix des termes pour l'interrogation.....	5
I.2.1.1.1 Les calixarènes.....	5
I.2.1.1.2 Structure par rayons X.....	5
I.2.1.2 Le DIALINDEX de DIALOG.....	6
I.2.1.2.1 Catégories du dialindex sélectionnées et choix de la requête.....	6
I.2.1.2.2 Résultats.....	6
I.2.1.3 Interrogation individuelle des bases.....	7
I.2.1.3.1 Requête générale utilisée.....	7
Scisearch (B434).....	7
CA SEARCH (B399).....	7
Pascal (B144).....	8
I.2.1.3.2 Analyse des résultats et conclusions.....	8
I.2.2 Interrogation de DOC-THESES.....	9
I.2.3 Recherche sur Internet.....	9
I.2.3.1 UNCOVER.....	10
I.2.3.2 Les moteurs de recherche.....	10
I.2.3.2.1 ALTAVISTA (URL: http://www.altavista.com).....	10
Méthodologie.....	11
Analyse des documents.....	11
I.2.3.2.2 INFOSEEK (URL: http://www.infoseek.com).....	12
Méthodologie.....	13
Analyse des documents.....	13
I.2.3.3 ELSEVIER Science (URL: http://www.elsevier.co.jp/).....	14
I.3 BILAN GLOBAL ET ESTIMATION DES COÛTS.....	15
I.3.1 Bilan de la recherche.....	15
I.3.2 Estimation des coûts.....	16
I.4 CONCLUSION GENERALE.....	18
II. DEUXIEME PARTIE.....	19
II.1 INTRODUCTION.....	20
II.2 LES CALIX[4]ARENES.....	20
II.3 LES CALIX[5]ARENES.....	21
II.4 LES CALIX[6]ARENES.....	22
II.5 LES CALIX[8]ARENES.....	22
II.6 LES OXACALIXARENES, AZOCALIXARENES, P-CUMYLCALIXARENES.....	22
II.7 LES CALIXCROWNS ET CALIXSPHERANDS.....	23
II.8 CONCLUSION.....	23
III. TROISIEME PARTIE.....	24
III.1 OXACALIXARENES, AZOCALIXARENES, PARACUMYLCALIXARENES.....	25
III.2 CALIXCROWNS ET CALIXSPHERANDS.....	25
III.3 AUTRES CALIXARENES ET DERIVES (PARAALKYLCALIXARENES,...); DIFFERENTS COMPLEXES ET CLATHRATES.....	26
III.3.1 Les calix[4]arènes.....	26
III.3.2 Les calix[5]arènes.....	29
III.3.3 Les calix[6]arènes.....	29
III.3.4 Les calix[8]arènes.....	30
III.4 Complexes.....	30
III.4.1 Avec les métaux de transition.....	30
III.4.2 Avec les métaux alcalins.....	31
III.4.3 Avec les non-métaux.....	31
III.4.4 Avec les lanthanides.....	32
III.4.5 Avec les actinides.....	33

I. Première partie

Méthodologie de la recherche

I.1 INTRODUCTION

L'importance de la chimie supramoléculaire qui a pour objet l'étude des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques maintenues ensembles par des forces intermoléculaires a été concrétisée par l'attribution du prix Nobel de chimie 1987 à Charles J. Pedersen, Jean-Marie Lehn et Donald J. Cram. Ces associations ont des propriétés particulières permettant d'envisager des applications novatrices dans les domaines alimentaire, pharmaceutique, cosmétologique, etc...

Le but de cette bibliographie est donc de cerner les caractéristiques structurales de molécules creuses appelées **Calixarènes** capables d'inviter dans leur espace interne un grand nombre d'entités chimiques et représentant un intérêt majeur pour la chimie supramoléculaire.

I.2 METHODOLOGIE DE RECHERCHE

I.2.1 Recherche en ligne sur DIALOG

DIALOG donne accès à 450 banques de données Internationales et Nord-américaines dans les domaines scientifiques, techniques, économiques, brevets et marques.

I.2.1.1 Choix des termes pour l'interrogation

I.2.1.1.1 Les calixarènes

Le terme "calixarène" est une façon commode de désigner une famille complexe de macromolécules cycliques. Elles sont en fait formées de 4 à 8 unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthylène d'où l'appellation *calix[n]arènes* avec $4 \leq n \leq 8$. Elles conduisent par ailleurs à un très grand nombre de dérivés différents.

De ce fait, il s'est avéré impossible d'interroger sur les nomenclatures systématiques désignant tel ou tel type de calixarène. Nous avons donc décidé de prendre la racine du terme générique calixarène et d'utiliser une troncature illimitée :

CALIX?

Celle-ci nous permettra de considérer les calixarènes en tant que famille, mais aussi les calix[n]arènes (qui peuvent également se retrouver sous la forme calix(n)arènes, voire calix-n-arènes), et également les dérivés tel que les calixcrowns, calixspherands, etc..., tout en tenant compte des pluriels.

I.2.1.1.2 Structure par rayons X

Les termes explicitant cette notion sont :

⇒ x-ray? pour x-ray(s), x-rayed, ...

⇒ structur? pour structure(s), structured, ...

- ⇒ crystal? pour crystal(s), crystallography, crystalline, ...
- ⇒ diffraction
- ⇒ studie? pour studie(s), studied, ...
- ⇒ analys? pour analyse(s), analysis, analysed, ...
- ⇒ xrd pour x-ray diffraction

Leurs associations permettra de traduire le concept de structure par rayons X qui sous entend une analyse de la structure cristallographique par diffraction aux rayons X des calixarènes.

Citons par exemple : x-ray crystal structure, crystallographic studie, x-ray analysis, x-ray diffraction, etc...

I.2.1.2 Le DIALINDEX de DIALOG

I.2.1.2.1 Catégories du dialindex sélectionnées et choix de la requête

Afin d'identifier les bases les plus représentatives, nous avons utilisé l'option DIALINDEX de DIALOG qui les regroupe par catégories.

Notre choix s'est porté sur CHEMENG et CHEMLIT (30 bases au total) ce qui permet une large couverture de la littérature chimique.

Afin d'avoir une première estimation du nombre de réponses tout en évitant d'être trop large, nous avons posé la requête suivante :

S CALIX? AND STRUCTURE?

I.2.1.2.2 Résultats

Sur les 30 bases de données de CHEMLIT et CHEMENG, 21 ont une réponse non nulle à la requête. Le nombre total d'items sans élimination des doublons est de 2421 et seulement 4 bases donnent un nombre d'items supérieur à 100.

Bases de données	Nombre d'items	Pourcentage du total
SCISEARCH (B434)	1176	49%
CA SEARCH (B399)	478	20%
PASCAL (B144)	285	12%
JICST-EPlus (B94)	120	5%

Parmi ces 4 bases, 3 se veulent généralistes et couvrent plusieurs domaines des sciences et techniques comme Scisearch, Pascal et JICST-EPlus, alors que CA SEARCH se veut spécialisée en chimie.

La recherche menée en parallèle sur Internet produisant un nombre non négligeable de réponses pertinentes, nous avons décidé d'écarter la base JICST-EPlus afin de tirer au maximum profit des 3 autres bases donnant le nombre d'items le plus important.

I.2.1.3 Interrogation individuelle des bases

I.2.1.3.1 Requête générale utilisée

La chimie supramoléculaire étant un domaine de la chimie développé très récemment, il n'est pas nécessaire d'effectuer une limitation temporelle.

Voici le détail de l'interrogation des trois bases sélectionnées.

Scisearch (B434)

- Historique : depuis 1974 à nos jours
- Contenu : version en ligne de Science Citation Index et en partie des Current Contents : life sciences, clinical medicine, physical and earth sciences, agriculture, biology and environmental sciences.
- Producteur : Institute for Scientific Information - USA.

Requête générale utilisée :

S1 S CALIX?
**S2 S XRD OR (X-RAY? AND (DIFFRACTION OR CRYSTAL? OR
STRUCTUR? OR STUDIE? OR ANALYS?)**
S3 S S1 AND S2

Cette requête nous donnant un total de 100 références, nous avons utilisé une restriction par descripteur sur la requête S1 concernant les calixarènes afin d'obtenir des références ne traitant que cette famille de macromolécules.

S4 S S1/DE AND S2

Le nombre de références s'élevant alors à 10, toutes ont été téléchargées en format complet.

CA SEARCH (B399)

- Historique : de 1967 à nos jours.

- Contenu : regroupe plus de 13 millions de citations de la littérature mondiale sur la chimie et ses applications. Elles sont réparties en articles de journaux, brevets, revues, rapports techniques, monniques, monographies, conférences et meetings.
- Producteur : Chemical Abstracts Service - USA.

A la requête générale, nous n'avons obtenu que deux références !

Pascal (B144)

- Historique : depuis 1973 à nos jours.
- Contenu : base de données multidisciplinaire couvrant la littérature technique et scientifique dont 12% est en français. On y trouve des références d'articles de journaux, thèses, conférences et meetings, rapports techniques, livres et monographies, brevets.
- Producteur : CNRS - INIST France

Nous n'avons pas utilisé les termes français pour la requête car un bon pourcentage des items correspondant à la littérature française concerne les thèses. Or l'interrogation de DOC-THESES s'est avérée un complément correct pour palier à cette omission volontaire.

A la requête générale nous avons obtenu un total de 25 références. Après évaluation de leur pertinence sur un échantillon de 5 items, toutes ont été téléchargées en format complet.

1.2.1.3.2 Analyse des résultats et conclusions

Voici un tableau récapitulatif des requêtes et résultats des interrogations :

BASES	REQUETES	REFERENCES OBTENUES (RO)	REFERENCES PERTINENTES (RF)	TAUX DE PERTINENCE (= RF / RO)
SCISEARCH	S1/DE AND S2	10	8	0.8
PASCAL	S1 AND S2	25	18	0,72
CA SEARCH	S1 AND S2	2	0	0
TOTAL		37	26	0,7

Le nombre total de références retenues après élimination des doublons s'élève finalement à 25. Le faible pourcentage de bruit associé à cette recherche en ligne peut s'expliquer par le fait que notre sujet s'avère être très pointu. Comme il a été explicité précédemment, la chimie supramoléculaire est un domaine novateur et spécialisé, et la limitation aux calixarènes cible d'autant plus la question.

Le point le plus représentatif de cette constatation est l'interrogation de CA SEARCH. De 478 références obtenues lors de l'interrogation par DIALINDEX, on est passé à seulement 2 en précisant la question, alors que la première requête s'avèrait déjà être relativement restrictive.

Mais il serait malhonnête de se limiter à cette conclusion hâtive quant à CA SEARCH. Il est vrai que l'impossibilité de faire une interrogation par REGISTRY NUMBER rend le problème plus complexe; mais il aurait été peut-être plus bénéfique de revoir le mode d'interrogation ou même les termes de l'interrogation de cette base qui rappelons-le traite en priorité la recherche en chimie et qui se voudrait donc la plus adaptée à notre sujet.

La restriction par descripteurs utilisée dans Scisearch a également contribué à ce résultat, mais il a certainement été perdu un nombre non négligeable de références pertinentes.

Quant à Pascal, on peut remettre en cause la non utilisation des termes français.

En conclusion, malgré des résultats intéressants, notre méthode de recherche sur DIALOG présente des lacunes. Elle mériterait d'être revue afin d'exploiter au mieux les ressources des différentes bases interrogées. Mais la productivité d'Internet aidant, nous avons décidé d'en rester à ces résultats.

1.2.2 Interrogation de DOC-THESES

Au 1^{er} décembre 1997, 313 444 thèses étaient référencées ainsi que 2917 bibliothèques.

Nous avons effectué une interrogation par mots de la notice après avoir consulté préalablement l'index.

Syntaxe de la requête :

1. TX = STRUCTURE*
2. TX = RAYONX OU RAYONSX OU RX
3. TX = CALIX*
4. 1 ET 2
5. 4 ET 3

Nous avons obtenu 6 réponses dont 5 ont été jugées pertinentes.

1.2.3 Recherche sur Internet

Après avoir consulté les listes de discussion francophones (adresse URL: <http://www.cru.fr/listes/>), nous nous sommes abonnés à une liste de discussion dans la catégorie chimie ayant pour thème la cristallographie (E-mail : afc@lmcp.jussieu.fr).

Suite à la diffusion d'un message aux adhérents précisant la nature de notre recherche et son degré d'avancement, nous avons obtenu deux réponses dont l'une s'est avérée précieuse puisque l'on y indiquait entre autres la base de données à accès gratuit UNCOVER avec ses adresses Internet et Telnet.

On peut faire la remarque suivante quant à cette liste : elle semble être très peu active puisque sur le mois d'abonnement seulement 6 messages ont été reçus dont nos deux réponses citées ci-dessus.

La majorité des termes et différentes requêtes qui seront utilisés ci-dessous découlent directement de ceux définis lors de l'interrogation de DIALOG.

I.2.3.1 UNCOVER

UNCOVER est une base de données à accès gratuit recouvrant plus de 17 000 journaux. Elle contient de brèves informations (très peu de résumés d'articles) sur plus de 7 000 000 d'articles depuis fin 1988.

Accès :

- par Internet : <http://uncweb.carl.org>
- par Telnet : <database.carl.org>

Il est bien entendu préférable de se connecter le matin.

La recherche peut se faire par mots clés, noms d'auteurs ou titres de journaux. Nous avons choisi l'option mots clés.

L'interrogation se fait en une seule étape sans utilisation d'opérateurs booléens, mais il y a possibilité de saisir plusieurs mots séquentiellement.

Syntaxe de la requête :

CALIX* STRUCTURE* X-RAY

Nous avons obtenu 27 références dont 20 ont été jugées pertinentes.

A noter :

- * Plusieurs structures et syntaxes différentes ont été utilisées pour la requête. Celle présentée ci-dessus est la plus productive.
- * Une partie des références proposées par UNCOVER s'est avérée incomplète, certaines d'entre elles n'indiquant pas les auteurs, année de publication, ..., voire présentant seulement le titre de l'article.

I.2.3.2 Les moteurs de recherche

I.2.3.2.1 ALTAVISTA (URL: <http://www.altavista.com>)

Ce moteur de recherche permet d'accéder à l'index le plus important du Web : 30 millions de pages figurant sur 275 600 serveurs et trois millions d'articles provenant de 8000 groupes d'information Usenet.

Méthodologie

L'interrogation s'est faite en mode requête évoluée et s'est déroulée en deux étapes.

Syntaxe de la 1^{ère} requête :

calix* AND (xrd OR (x-ray AND (structure* OR crystal* OR diffraction)))

Résultat : 238 documents trouvés.

Afin d'en restreindre le nombre, nous avons modifié la requête en spécifiant un critère de classement des documents comme il est explicité ci-dessous.

The screenshot shows a search engine interface with the following elements:

- Search type: **Search** for documents in
- Search query: `calix* AND x-ray AND (structure* OR diffraction OR crystal*)`
- Refinement: **refined by requiring:** calix..., **excluding:** macrocyclic...
- Ranking: **From:** **To:**
- Options: **Give me only a precise count of matches.**
- Navigation:
- Footer: [Link to find related books at Amazon.com.](#)
57 documents match your query.

Analyse des documents

La majorité d'entre eux concerne des listes de publications de chercheurs et des références d'articles d'un volume d'un périodique précis. Mais le contenu s'avère être hétéroclite et il n'est pas rare de se trouver face à une seule référence se rapportant à notre sujet dans un document en contenant plus d'une centaine, d'où un dépouillement plutôt fastidieux.

L'un d'eux nous a cependant permis de remonter jusqu'à une base de données¹ du type UNCOVER (jusqu'aux références incomplètes...).

Cette base de données nommée "Choe Library Search" est alimentée par un chercheur coréen (le professeur Jong-In Choe) et son équipe. On a accès par le biais d'un moteur de recherche à

¹ adresse URL : <http://choegiga.chem.cau.ac.kr/foxweb/choeform.htm>

ses propres publications incluses dans une liste de références bibliographiques d'ampleur inconnue mais toutefois relativement productive en ce qui concerne notre sujet.

Plusieurs combinaisons ont été essayées. Celle ci-après s'est avérée être la plus rentable (on y retrouve les références jugées pertinentes obtenues via les autres interrogations tout en limitant le bruit).

La recherche s'est faite de la façon suivante :

Choe Library Search: Query(AND) Form

Search Reset

Seqno..... : **Reference Code** :

Subject Code : **First Author**..... :

Title..... : **Authors**..... :

Journal..... : **Volume** :

Year..... : **Pages** :

Keywords..... : **Typist** :

Abstract..... :

Please enter qualifiers [partial (beginning, middle, last or empty) word is acceptable 'Search' button.

Le nombre de références trouvées avec cette base s'élève à 13 dont 10 ont été jugées pertinentes.

Au total, l'interrogation d'ALTAVISTA nous a permis d'obtenir 41 références pertinentes.

1.2.3.2.2 INFOSEEK (URL: <http://www.infoseek.com>)

Nous avons décidé d'interroger ce moteur de recherche non seulement pour enrichir notre bibliographie naissante, mais aussi par désir de comparaison des résultats obtenus avec ceux d'ALTAVISTA. Mais c'était sans compter avec des modes d'interrogation différents (et éventuellement des performances différentes) pour ces deux moteurs, ce qui rend cette comparaison d'autant plus obsolète.

Méthodologie

INFOSEEK ne permet pas d'élaborer des requêtes structurées comme ALTAVISTA, mais il offre la possibilité de saisir des phrases et/ou des mots clés et d'effectuer les recherches séquentiellement à partir des résultats obtenus lors des interrogations précédentes. C'est un moyen pratique d'affiner la question.

Voici représentées ci-après les différentes étapes de l'interrogation d'INFOSEEK (comme pour ALTAVISTA, plusieurs combinaisons ont été utilisées et nous n'explicitons que la meilleure d'entre elles).

New search

Enter phrases and/or keywords:

Web News
 Companies Newsgroups

[Tips](#)

With [Infoseek's Add URL](#), you can add web sites to Infoseek's index in an instant.

Infoseek found 524 pages containing the word **calix*** (click for [tips](#))

New Search Search only **within** these 524 pages

Infoseek found 18 **calix*** pages containing the word **x-ray** (click for [tips](#))

New Search Search only **within** these 18 pages

Analyse des documents

Ils sont du même type que ceux rencontrés avec ALTAVISTA et un certain nombre d'entre eux sont communs aux deux moteurs de recherche.

Mais l'utilisation d' INFOSEEK ne s'est pas révélée infructueuse puisque 15 références pertinentes ont été trouvées dont 9 sur le seul site *X-RAY crystallography group* (URL: <http://www.chem.rdg.ac.uk/>). Ce dernier permet par ailleurs de joindre d'autres sites très intéressants dans le domaine de la cristallographie et de la chimie en général si l'on prend la peine de suivre les liens hypertexte.

I.2.3.3 ELSEVIER Science (URL: <http://www.elsevier.co.jp/>)

ELSEVIER Science produit près de 1200 journaux en anglais couvrant l'information technique et scientifique ainsi que différentes bases de données (EMBASE, GEOBASE, CABS, ...).

Cette page Internet permet non seulement de s'informer sur cette société mais aussi de consulter par le biais d'un moteur de recherche de publications les références d'articles publiés récemment par ELSEVIER Science.

Syntaxe de la requête :

Search Entire Site

- Search for:
- All Subject Areas
- Chemistry and Chemical Engineering
- Clinical Medicine
- Computer Science
- Earth and Planetary Sciences
- Economics, Business and Management Science
- Engineering, Energy and Technology
- Environmental Science and Technology
- Life Sciences
- Materials Science
- Mathematics
- Physics and Astronomy
- Social Sciences
- Multidiscipline

- Across:
- Product Pages
- Journal Tables of Contents & Abstracts
- Show results in sets of
-

Results: 10 documents found (10 returned)

Parmi ces 10 documents, 7 références ont été retenues.

I.3 BILAN GLOBAL ET ESTIMATION DES COÛTS

I.3.1 Bilan de la recherche

Voici regroupés ci-dessous les résultats des différentes interrogations (pour ALTAVISTA, le nombre de références obtenues inclue celles récupérées avec la base de données Choe Library Search. Leur nombre est tout de même précisé entre parenthèses afin de faire une distinction).

	DIALOG			DOC- THESES	INTERNET				Total
	Scisearch B434	CASEARCH B399	Pascal B144		UNCOVER	ALTAVISTA (Choe Libr. Search)	INFOSEEK	ELSEVIER Science	
Références obtenues	10	2	25	6	27	44 (13)			136
Références pertinentes	8	0	18	5	20	41 (10)	15	9	116
Doublons	/	/	1	/	3	7 (3)	9	2	22
Total (doublons retirés)	25			5	64				94

NB : critères de sélection des références obtenues :

Notre but n'étant pas l'exhaustivité, nous avons essayé d'écartier toute référence n'étant pas en relation étroite avec le sujet. Il s'agissait avant tout d'obtenir des informations précises sur les structures des différents calixarènes tout en privilégiant les études et travaux menant à des applications présentes et futures.

Ainsi certaines références ont été écartées alors que l'on y citait des calixarènes et que l'on y donnait de brèves informations sur leur structure, mais dans le cadre d'autres travaux ou d'études générales.

A ce propos, la quasi absence de résumé dans les références obtenues sur Internet a rendu le problème du choix d'autant plus difficile. Il faut également préciser que beaucoup de références étaient incomplètes, problème que l'on ne rencontre pas avec DIALOG. Il a donc fallu vérifier la pertinence de celles jugées douteuses et compléter celles présentant des lacunes.

Cela a été possible pour la majorité d'entre elles grâce à la bibliothèque universitaire de Lyon I qui possède un fonds très important en littérature chimique.

1.3.2 Estimation des coûts

Une première recherche ayant pour sujet *l'Inclusion des composés du soufre dans les macrocycles* a été menée sur DIALOG avec comme priorité le sulfure de carbone (CS₂) et le mercaptan pour les composés du soufre et les calixarènes pour les macrocycles. Ce sujet était très intéressant puisqu'il avait pour but l'établissement d'un bilan sur ce qui a été fait à ce jour dans ce domaine sachant que certainement peu de travaux ont encore été menés dans cette direction.

Après un balayage des bases susceptibles de répondre à notre demande par le DIALINDEX, puis une interrogation par Onesearch d'un maximum de bases en utilisant différentes requêtes et une interrogation poussée de bases sélectionnées, il s'est avéré que ce domaine d'application des macrocycles et en particulier des calixarènes n'est pas encore exploité puisque seulement 2 références se rapportant de façon non explicite au sujet ont été trouvées.

On estime le coût de cette première recherche à environ 25 \$ (au tarif préférentiel de l'ENSSIB). Ce bilan ne peut être que grossier puisqu'il n'a été conservé malheureusement que peu de traces de cette première interrogation.

Elle nous a permis de mieux nous familiariser avec les commandes de DIALOG et de cerner les termes pour la recherche suivante qui se situe dans le même domaine d'application de la chimie.

Pour notre sujet actuel, voici présentés sommairement dans un tableau les temps d'interrogation et les coûts (au tarif préférentiel de l'ENSSIB) pour chaque base:

Base interrogée	Temps de connexion (en heures)	Coût (en dollars)
DIALINDEX	0,058	1,22
Scisearch (B434)	0,357	6,8
CA SEARCH (B399)	0,116	2,44
Pascal (B144)	0,147	3,1
TOTAL	0,678	# 14 \$

Les coûts réels sont présentés ci-dessous, les prix pour chaque base étant tirés de la DIALOG Price List de janvier 1998 que l'on peut consulter sur internet à l'adresse URL suivante : <http://library.dialog.com>.

Bases interrogées	DIALINDEX	Scisearch (B434)	CA SEARCH (B399)	Pascal (B144)
Prix de la connexion (\$ / heure)	30	45	30	45
Temps de connexion (en heures)	0,058	0,357	0,116	0,147
Coût de la connexion (\$)	1,74	16,065	3,48	6,615
Prix par référence téléchargée en format complet (\$)	0	2,5	1,5	1,45
Références téléchargées en format complet	0	10	2	25
Coût des références (\$)	0	25	3	36,25
Coût total par base (\$)	1,74	41,065	6,48	42,865
Coût total (\$)	# 92 \$			

Le temps passé à la recherche sur Internet est estimé quant à lui à environ 20 heures.

I.4 CONCLUSION GENERALE

Deux principaux enseignements sont à retirer de cette recherche :

- Le premier tient dans le fait que Internet s'avère être une ressource formidable en ce qui concerne la chimie. En effet bon nombre de chercheurs renommés ou non, d'institutions, d'universités, sociétés, ..., sont représentés via le Web. Ce dernier permet au chercheurs d'assurer la promotion de leur travaux et de se faire connaître, à certaines sociétés de promouvoir par exemple leur dernier logiciel de modélisation 3D de molécules ou les dernières nouveautés de telle ou telle base de données, et encore bien d'autres applications.

A ce sujet nous sommes tombés tout à fait par hasard sur une sélection de sites sur la chimie² dont on peut se servir comme base de départ pour l'exploration des ressources d'internet. Le problème reste la facilité à se "perdre" et la redondance d'informations qui sont souvent incomplètes voire erronées.

Le Web est donc très prometteur mais son contenu reste à manipuler avec précaution.

- Le second découle de ce qui a été dit précédemment, à savoir que les bases de données commerciales apportent une sécurité et un meilleur aperçu vis-à-vis du contenu via les résumés. Le coût reste cependant un facteur important. Mais lorsque l'on maîtrise l'utilisation du langage d'interrogation et les caractéristiques des bases interrogées, leur utilisation devient intéressante.

La stratégie d'interrogation est quant à elle évolutive et dans le cadre de notre recherche il serait intéressant de coupler les REGISTRY NUMBERS des Chemical Abstracts avec les termes utilisés dans nos requêtes afin d'obtenir des références sur un type précis de calixarène.

² BACHRACH, S., THOMAS, P. and RZEPA, H. Chemistry on the Web : the best of the Web 1995. 210th ACS Meeting, Chicago, august 1995. [On-line], sans lieu : éditeur inconnu, sans date. [19.12.1997]. Available from internet : <URL : <http://www.ch.ic.ac.uk//infobahn/boc.html>>

II. Deuxième partie

Exposé de synthèse

II.1 Introduction

La détermination d'une structure à l'état solide d'un calixarène peut être entreprise pour plusieurs raisons. Dans un premier temps, elle peut permettre de lever une ambiguïté ou de confirmer la structure chimique du composé. Elle fournit aussi des informations sur la conformation du macrocycle et la taille de la cavité. De plus, elle permet de définir la nature des interactions intra- et intermoléculaires qu'il s'agisse d'une forme vide ou complexée. Il apparaît d'ailleurs qu'une bonne partie des structures des calixarènes décrites dans la littérature sont celles de leur complexe avec le solvant de recristallisation.

La forme et la taille des calixarènes dépend essentiellement du nombre d'unités phénoliques n et de la nature des substituants. Ils constituent une catégorie de matrices intéressantes puisqu'ils permettent d'étudier l'influence de ces substituants, de n et de la rigidité conformationnelle du macrocycle sur le phénomène d'inclusion.

II.2 Les calix[4]arènes

Ils peuvent se présenter sous quatre conformations suivant les dispositions relatives des noyaux aromatiques et ceci sous forme vide, en donnant lieu à des composés d'inclusion avec des molécules neutres ou des ions métalliques.

En fait lorsque $R=H$ au niveau de l'oxygène phénolique, le calix[4]arène adopte toujours la conformation cône qui est maintenue par de fortes liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles.

Tel est le cas de bon nombre de structures de calix[4]arènes ayant les groupes hydroxyles en position *endo* (25, 26, 27, 28-tetrahydroxycalix[4]arenes) [18, 19, 20] qui adoptent une conformation cône plus ou moins déformée. Il sont à différencier des calix[4]arènes ayant les groupes hydroxyles en position *exo*, tel que le complexe du 4, 12, 16, 24-tetrahydroxycalix[4]arène avec le méthanol qui adopte quant à lui une conformation cône 1,2-alterné [21].

Par contre pour des calix[4]arènes mono, di, tri ou tétrasubstitués au niveau de l'oxygène phénolique, le macrocycle peut adopter les quatre conformations.

Voici quelques exemples d'alkylcalixarènes :

- le 5, 11, 17, 23-tetra-tert-butyl-26,28-bis(2-methoxyethoxy)-calix(4)arene-25,27-bis(oxyacetate) possède une conformation cône déterminée par une étude cristallographique. Il appartient par ailleurs au groupe de symétrie $C_{2/c}$ [24, 25].
- le 5, 11, 17, 23-tetra-tert-butyl-25,27-dicyanomethoxy-26,28-dimethoxycalix(4)arene adopte quant à lui une conformation cône partielle montrée par sa structure par RX. Il appartient également au groupe $C_{2/c}$ [27].
- le 1,3-diethoxy-2,4-didehydroxy-p-tert-butylcalix(4)arene est en conformation cône 1,3-alterné. Ici deux unités phénoliques montrent une petite distorsion de forme bateau par rapport au plan [23].

Ces mêmes calixarènes qui adoptent différentes conformations peuvent également se trouver sous différentes formes :

- forme vide : la cavité reste vide [30, 39].
- complexes avec des molécules neutres comme le toluène [32, 33] .
- complexes avec des ions métalliques comme les métaux de transition [62, 66] , les métaux alcalins [73, 76] , les terres rares [84, 87, 92] .

Nous venons de voir parmi ces exemples des inclusions de molécules organiques dans des matrices calixaréniques. La position du solvant varie avec sa nature et celle des substituants des calixarènes. Or les complexes entre calixarènes et molécules neutres peuvent être classés en trois grandes catégories :

- les complexes intramoléculaires : la molécule invitée est placée dans la cavité de la molécule hôte [33].
- les complexes cages : la molécule invitée est enfermée dans une cage.
- les complexes intermoléculaires : la molécule invitée n'est pas piégée dans la cavité du calixarène [21, 32].

Mais il faut faire la différence avec les clathrates qui sont des ensembles hôte-invité où le composé invité est retenu par des barrières stériques formées par le réseau hôte [35, 44]. Pour les complexes cités précédemment on parle plutôt de coordination entre l'hôte et l'invité.

La fonctionnalisation sur les bords supérieurs et inférieurs de la macromolécule offre également l'opportunité de synthèse de molécules réceptrices sélectives pour les ions et les molécules neutres. Une des possibilités de fonctionnalisation est l'oxydation des calix[4]arènes pour donner des calix[4]quinones [29]. Ainsi, l'utilisation ClO_2 ou $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ comme agent oxydant permet la conversion des anneaux phénoliques en anneaux 1,4-benzoquinone, même en la présence des groupes tert-butyl.

II.3 Les calix[5]arènes

La chimie des calix[5]arènes est encore relativement peu explorée comme on peut le constater dans la littérature. En fait, contrairement aux calix[n]arènes avec $n = 4, 6, 8$, facilement synthétisables, les calix[5]arènes peuvent être synthétisés en faible proportion. Par contre, ils possèdent une plus grande aptitude à inclure de petites molécules organiques que des calix[4]arènes analogues grâce à leur plus grande cavité.

Prenons le cas d'un p-tert-butylcalix[5]arène qui peut inclure totalement une molécule d'éthanol [53]. La géométrie y est similaire à celle des calix[5]arènes non substitués sur l'anneau inférieur et adoptant une conformation cône.

A noter un contraste avec la structure du complexe entre l'éthanol et le 1,3-diethoxy-p-tert-butylcalix(4)arène [50], le premier complexe éthanol-calix[4]arène, qui inclue la molécule d'éthanol tout au sommet de la cavité et non en plein centre.

Les calix[5]arènes possèdent également des propriétés de complexation sélective vis-à-vis des métaux ce qui peut être intéressant. Par exemple, le p-sulfonatocalix[5]arène présente une sélectivité pour UO_2^{2+} et d'autres ions métalliques tels que Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} [72].

II.4 Les calix[6]arènes

Les modèles moléculaires montrent que les calix[6]arènes, étant donné leur flexibilité, peuvent exister sous huit conformations différentes, selon le nombre de groupes aryles projetés vers l'extérieur du plan moyen de la molécule. Cependant la détermination de la structure par diffraction de rayons X montre que les calix[6]arènes perdent la conformation cône régulier [7].

Par ailleurs, les calix[6]arènes possèdent une cavité plus large que les calix[4]arènes et en conséquence, forment des dérivés qui ont une plus grande mobilité conformationnelle. En principe, cette cavité est suffisamment large pour accepter une molécule invitée dans un procédé de reconnaissance moléculaire.

A ce titre, divers travaux ont été réalisés afin d'obtenir des informations détaillées sur leur conformation en solution et à l'état solide [56, 57, 58, 59].

Par exemple, le 5,11,17,23,29,35-hexa-tert-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis[(2-pyridylmethyl)oxy]calix[6]arène est de conformation flexible en solution adoptant à 183 K la conformation 1,2,4,5-alternée. Sa conformation à l'état solide est similaire, avec comme seule différence l'orientation syn des liaisons hydrogènes OH---O [55].

II.5 Les calix[8]arènes

On les retrouve surtout comme pièges pour les terres rares, étant donné leur très grande cavité. Ainsi, Harrowfield et al. [89, 90, 91] ont préparé une série de complexes du p-tert-butylcalix[8]arène avec des métaux de la série des terres rares (par exemple : $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{dmso}$ avec le p-tert-butylcalix[8]arène, avec Ln = La, Eu, Tm et Lu).

NB : nous avons vu que le p-sulfonatocalix[5]arène était un "uranophile", c'est-à-dire qu'il pouvait former des complexes avec UO_2^{2+} . Il en va de même pour le p-sulfonatocalix[8]arène. Mais il a été également réalisé un complexe d'inclusion bimétallique entre le p-tert-butylcalix[8]arène et l'uranyl [94].

II.6 Les oxacalixarènes, azocalixarènes, p-cumylcalixarènes

Certains produits particuliers, tels que les para-cumylcalixarènes (produits obtenus à partir du paracumylphénol) ont été étudiés afin d'en cerner les caractéristiques.

On peut citer par exemple le p-cumylcalix[6]arène qui cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace P1 en donnant un complexe (1 : 2) avec le diméthylformamide [7]. On peut d'ailleurs noter que la molécule adopte la conformation "double partial cône", conformation rarement trouvée pour les calix[6]arènes ayant la fonction phénol.

D'autres produits relativement nouveaux ont été synthétisés par l'introduction d'un groupe chromophore sur la partie hydrophobe des calixarènes : les azocalixarènes [4, 5, 6]. Les composés adoptent une conformation cône et présentent des interactions au niveau des groupes hydroxyles et phénylazo. Ils présentent par ailleurs une profonde cavité.

Sous certaines conditions, les calixarènes peuvent également être accompagnés par des quantités non négligeables d'une certaine substance correspondant en fait à des calixarènes dans lesquels a été incorporé un groupement $-\text{CH}_2\text{O}-$. Ces composés appelés dihomooxalixarènes ont été à l'origine des oxalixarènes. On a cherché à étudier entre autres leurs propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques [1, 2, 3].

II.7 Les calixcrowns et calixspherands

Il s'agit de combinaisons (structures hybrides) entre des calix[4]arènes et des ether couronnes d'une part et des macromolécules du type "spherand" d'autre part. Leur principal intérêt résulte dans le fait qu'ils possèdent des cavités plus grandes que ces derniers tout en conservant de façon relative leur stabilité [9]. Mais on a surtout cherché à déterminer les facteurs contrôlant leur complexation sélective avec les métaux [8, 17].

En particulier, des calix[4]arènes fixés dans la conformation cône 1,3-alterné par la liaison des cycles 1 et 3 avec des chaînes polyéther séparées appelées *calix-bis-crown-x* présentent des possibilités de complexation sélective vis-à-vis des métaux alcalins intéressantes :

- lorsque $x = 5$ (x est le nombre d'atomes d'oxygène donneurs contenus dans les chaînes polyéther), K^+ et Rb^+ seront complexés préférentiellement [11, 12].
- lorsque $x = 6$, c'est Cs^+ qui sera complexé [13, 14, 15].
- lorsque $x = 7$, les calix[4]-bis-crown-7 s'avèrent être trop plats pour toute complexation effective [16].

II.8 Conclusion

Il suffit de regarder la littérature pour se rendre compte que la chimie des calix[4]arènes a été explorée de façon poussée. Elle a servi de base à la compréhension de ces macromolécules. D'autres applications sont encore à développer, telles que l'inclusion des composés du soufre dans les calixarènes et pourquoi pas celle des fibres inorganiques, en particulier l'amiante.

III. Troisième partie

Liste de références bibliographiques

III.1 Oxacalixarènes, azocalixarènes, paracumylcalixarènes

1. **HAMPTON, P.D., DAITCH, C.E. and DUESLER, E.N.** Synthesis and x-ray structure of a tris-(trimethylsilyloxacalix[3]arene. *New Journal of Chemistry*, 1996, vol 20, n° 4, p 427.
2. **HAMPTON, P.D., DAITCH, C.E., and DUESLER, E.N.** Synthesis, x-ray structure, and dynamic behavior of a scandium-oxacalix[3]arene complex. *Inorg. Chem.*, 1995, vol 34, n° 22, p 5641-45.
3. **ARNAUD-NEU, F., CREMIN, S., CUNNINGHAM, D., HARRIS, S.J., MCARDLE, P., MCKERVEY, M.A., MCMANUS, M., SCHWINGWEILL, M.J. and ZIAT, K.** Synthesis, x-ray crystal structure and cation binding properties of a tetrahomodioxacalix[4]arene tetraester. *J. Incl. Phenom.*, 1991, vol 10, n° 3, p 329-339.
4. **EHLINGER, N.C.** *Synthèse, étude structurale et conformationnelle des azocalixarènes.* Thèse chimie...: Univ. Lyon I, 1995, 194 p.
5. **EHLINGER, N.C., LECOQ, S., PERRIN, R. and PERRIN, M.** *Supra. Chem.*, 1993, vol 2, p 77.³
6. **EHLINGER, M., PERRIN, M.** Structure of *p*-Tetrakis-(4-nitrophenylazo)calix[4]-arene-4-picoline (1:4) complex. *J. Incl. Phenom.*, 1995, vol 22, p 33-40.
7. **ETTAHIRI-EL-OUAHABI, A.** *Synthèse, étude structurale et conformationnelle de paracumylcalixarènes.* Thèse chimie...: Univ. Lyon I, 1994, 145 p.

III.2 Calixcrowns et calixspherands

8. **DIJKSTRA, P.J., BRUNINK, J.A.J. and BUGGE, K.E.** Kinetically stable complexes of alkali cations with rigidified calix[4]arenes: synthesis, x-ray structures and complexation of calixcrowns and calixspherands. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, vol 111, n° 19, p 7567.
9. **ASFARI, Z., WENGER, S. and VICENS, J.** New complexing macrocycles : the calixcrowns. *Supramolecular Science*, 1994, vol. 1, n° 2.⁴
10. **BEER, P.D., DREW, M.G.B., KNUBLEY, R.J. and OGDEN, M.I.** Synthesis and coordination chemistry of a novel bis(benzo crown ether) substituted calix[4]arene that can simultaneously complex cations and anions. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1995, n° 17, p 3117.
11. **ASFARI, Z., ASTIER, J.P., BRESSOT, C., ESTIENNE, J., PEPE, G. and VICENS, J.** Synthesis, characterisation, and x-ray structure of 1,2-bis-crown-5-calix[4]arene-modeling of metal complexation. *J. Incl. Phenom.*, 1994, vol 19, n° 1-4, p 291-300.

³ Absence de titre mais on traite dans cet article du *p*-tetrakis-(phenylazo)calix[4]arene-*N,N*-dimethylformamide(1:1)complex.

⁴ peu d'éléments pour établir la référence d'où l'absence de pagination.

12. **ABIDI, R., ASFARI, Z., HARROWFIELD, J.M., SOBOLEV, A.N. and VICENS, J.** Calixcrown binding to alkali metal cations-Comparison of two 1,3-alternate calix[4]arene**biscrown-5** ligands. *Aust. J. Chem.*, 1996, vol 49, p 183-188.
13. **CASNATI, A., POCHINI, A., UNGARO, R., UGGOZOLI, F., ARNAUD-NEU, F. et al.** Synthesis, complexation and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: a new class of cesium selet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol 117, n° 9, p 2767-77.
14. **ABIDI, R., ASFARI, Z., HARROWFIELD, J.M., NAUMANN, C., SOBOLEV, A.N. and VICENS, J.** Synthesis, structure and complexation properties of a functionalized calixcrown-6 ligand, the 1,3 alternate form of calix[4]arene-1,3;2,4-*bis*-[(5-ethoxycarbonyl-1,3-phenylene)crown-6]. *Anales de Quimica, International Edition*, 1996, vol 92, p 51-56.
15. **THUERY, P., NIERLICH, M., LAMARE, V., DOZOL, J.F., ASFARI, Z. and VICENS, J.** Caesium iodide complex of 1,3-calix(4)-*bis*-crown-6. *Acta Crys.*, 1996, vol C52 (11), p 2729-31.
16. **KHRIFI, S., GUELZIM, A., BAERT, F., ASFARI, Z., and VICENS, J.** Calixcrown binding to caesium-X-ray structural determination of a 1,3-alternate calix[4]arene**biscrown-7** ligand. *J. Incl. Phenom.*, 1997, vol 29, n° 2, p 187-195.
17. **REINHOUDT, D.N., IWEMA BAKKER, W., HAAS, M., KHOO-BEATTIE, C., OSTASZEWSKI, R. and FRENKEN, S.** Kinetically stable complexes of alkali cations with calixspherands: an evaluation of shielding. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, vol 116, p 123-133.

III.3 Autres calixarènes et dérivés (paraalkylcalixarènes,...); différents complexes et clathrates.

III.3.1 Les calix[4]arènes

18. **BOEHMER, V., FERGUSON, G., GRUETTNER, C. and VOGT, W.** Intra- and intermolecular hydrogen bonding in a tetrahydroxycalix(4)arene. *Acta Crys.*, 1997, vol C53 (4), p 469-472.
19. **BOEHMER, V., FERGUSON, G. and MOGCK, O.** 5,17-diethoxycarbonyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix(4)arene. *Acta Crys.*, 1996, vol. C52 (8), p 2000-02.
20. **GEORGIEV, E.M., MAGUE, J.T. and ROUNDHILL, D.M.** Lower rim modifications of calix[4]arenes to incorporate a single group functionality-Single X-ray structures of 5-(-3-bromopropyl)-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene and 25,27-dialloxy-26,28-dibenzoyloxycalix[4]arene. *Supra. Chem.*, 1993, vol. 2, p 53.
21. **BOEHMER, V., FERGUSON, G. and FRINGS, M.** 4,12,16,24-tetrahydroxycalix(4)arene-methanol (1/2). *Acta Crys.*, 1997, vol C53 (9), p 1293-95.
22. **PARK, Yong Ja, SHIN, Jung Mi and KOOK, Seung-Keun.** Structure identification of 1,2-disubstitued chiral calix[4]arene: X-Ray and NMR analysis of 25-(3,5-dinitrobenzoyloxy)-26-methoxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene. *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 1996, vol. 17, n° 7, p 643.

23. YUHUA TING, VERBOOM, W., REINHOUDT, D.N. and HARKEMA, S. 1,3-diethoxy-2,4-didehydroxy-p-tert-butylcalix(4)arene; *Acta Crys.*, 1995, vol C51 (7), p 1465-67.
24. MARSH, R.E. A revised structure for diethyl 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-26,28-bis(2-methoxyethoxy)calix(4)-25,27-bis(oxyacetate). *Acta Crys.*, 1995, vol C51 (1), p 157-158.
25. GUELZIM, A., KHRIFI, S. and BAERT, F. 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-26,28-bis(2-methoxyethoxy)-calix(4)arene-25,27-bis(oxyacetate). *Acta Crys.*, 1993, vol C49 (12), p 2121-24.
26. FERGUSON, G., YIWEI LI, MCKERVEY, M.A. and MADIGAN, E. 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-((5-methylfurfuryl)oxycarbonylmethoxy)-calix(4)arene. *Acta Crys.*, 1994, vol C50 (8), p 1320-23.
27. GUELZIM, A., KHRIFI, S., BAERT, F., LOEBER, C., ZOUHAIR ASFARI, MATT, D. and VICENS, J. Structure of 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dicyanomethoxy-26,28-dimethoxycalix(4)arene. *Acta Crys.*, 1993, vol C49 (1), p 72-75.
28. FERGUSON, G., GALLAGHER, J.F. and MCKERVEY, M.A. Tetramethyl tert-butylcalix(4)arene tetraketone. *Acta Crys.*, 1993, vol C49 (3), p 602-604.
29. TIMMERMAN, P., HARKEMA, S., VANHUMMEL, G.J., VERBOOM, W. and REINHOUDT, D.N. Isolation and x-ray crystal structure of a stable calix[4]arene monohemiketal. *J. Incl. Phenom.*, 1993, vol 16, n° 2, p 189-197.
30. DREW, M.G., BEER, P.D. and OGDEN, M.I. A calix[4]arene with diethylcarbamoylmethyloxy substituents in the 1,3-positions. *Acta Crys.*, 1997, vol C53 (4), p 472-474.
31. BEER, P.D., KEEFE, A.D. and SLAWIN, A.M.Z. Dimer and trimer calix[4]arenes containing multiple metallocene redox-active centres. Single x-ray structure of a bis(ferrocene)-bis(p-tert-butylcalix[4]arene)hydrophobic host molecule. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, n° 12, p 3675.
32. MOTTA, L., REGNOUF DE VAINS, J.B., BAVOUX, C., PERRIN, M. Synthesis of a chiral calixarene: 5,11,17,23-tetra(tertbutyl)-25,27-bis(((+)-camphor-10-sulfonyl)-oxy)-calix(4)arene-26,28-diol: crystal and molecular structure of its (1:2) complex with toluene. *J. Chem. Crys.*, 1995, vol 25, p 401-406.
33. OHTSUCHI, M., SUZUKI, K., ARMAH, A.E., YAMAGATA, Y., FUJII, S., TOMITA, K.I., ZOUHAIR ASFARI and VICENS, J. Structure of p-isopropylcalix(4)arene-toluene(1/1)complex. *Acta Crys.*, 1993, vol C49 (3), p 639-641.
34. YORDANOV, A.T., MAGUE, J.T. and ROUNDHILL, D.M. Synthesis of heavy metal ion selective calix[4]arenes having sulfur containing lower-rim functionalities. *Inorg. Chem.*, 1995, vol 34, n° 20, p 5084.
35. UEDA, Y., FUJIWARA, T., TOMITA, K.I., ASFARI, Z. and VICENS, J. Structural study of the 1:1 clathrate of an asymmetric calix(4)arene and acetone. *J. Incl. Phenom.*, 1993, vol 15, n° 4, p 341-349.

36. **ANDRETTI, G.D., BOHMER, V. and JORDON, J.G.** Dissymmetric calix[4]arenes with C₄- and C₂-symmetry. Synthesis, x-ray structures, conformational fixation, and ¹H NMR spectroscopic studies. *J. Org. Chem.*, 1993, vol 58, n° 15, p 4023.
37. **OEHLER DESMURGER, D.** *Etudes cristallographiques de calixarènes et de précurseurs de résines phénoliques obtenus à partir du paraïso-propylphénol.* Thèse physique...: Univ. Lyon I, 1987, 159 p.
38. **GROOTENHUIS, P.D.J., KOLLMAN, P.A., GROENEN, L.C., REINHOUDT, D.N., VAN HUMMEL, G.J., UGOZZOLI, F. and ANDRETTI, G.D.** Computational study of the structural, energetical and acide-base properties of calix[4]arenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, vol 112, n° 9, p 4165.
39. **LIPKOWITZ, K.B. and PEARL, G.** Structural features of solid-state calix[4]arene in the cone conformation. *J. Org. Chem.*, 1993, vol 58, n° 24, p 6729.
40. **ZHEN-LIN, Z., YUAN-YIN, C. and XUE-RAN, L.** Calix[4]arenes and double calix[4]arenes bridged via calixarene segments. *Tetrahedron Lett.*, 1995, vol 36, n° 37, p 6735-38.
41. **BOHMER, V., GOLDMAN, H. and VOGT, W.** Bridged calix[4]arenes: x-ray crystal and molecular structures and spectroscopic studies. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1990, n° 11, p 1769.
42. **BEER, P.D., KEEFE, A.D. and BOHMER, V.** Bis-ferrocene derivatives of bridged calix[4]arenes: synthesis, x-ray crystal structure and electro-chemical properties. *J. Organomet. Chem.*, 1991, vol 421, n° 2-3, p 265.
43. **ASFARI, Z., HARROWFIELD, J.M., SOBOLEV, A.N. and VICENS, J.** Structural characterisation of a calix[4]arene constrained to a 1,3-alternate conformation by polyether bridging. *Aust. J. Chem.*, 1994, vol 47, p 757-762.
44. **LEIGH, D.A., LINNANE, P., PRITCHARD, R.G. and JACKSON, G.** Unusual host-guest pi-arene... H bonding in a hooded cavitand: the first solid-state structure of a calix(4)resorcinarene with underivatized hydroxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, vol 4, p 389-390.
45. **ARNAUD-NEU, F., COLLINS, E.M. and DEASY, M.** Synthesis, x-ray crystal structures, and cation-binding properties of alkyl calixaryl esters and ketones, a new family of macrocyclic molecular receptors. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol 111, n° 23, p 8681.
46. **KRAFT, D., BOHMER, V. and VOGT, W.** Cyclic esters of calixarenes with phthalic acid and pyrometallic acid; synthesis and x-ray molecular structures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1994, n° 9, p 1221.
47. **SAKAKI, T., HARADA, T., DENG, G., KAWABATA, H., KAWAHARA, Y. and SHINKAI, S.** Molecular design of calixarene-based ion selective electrodes. *J. Incl. Phenom.*, 1993, vol 14, n° 3-4, p 285-302.
48. **BEER, P.D., DREW, M.G.B., HESEK, D., SHADE, M. and SZEMES, F.** Anion recognition properties of new upper-rim bis(rhenium(I) bipyridyl, ruthenium(II) bis(bipyridyl), cobaltocenium)calix[4]arene receptors dictated by lower-rim substituents. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, n° 18, p 2161-62.

49. **LHOTAK, P., SHINKAI, S.** Structurally unusual calix[4]arene derivatives generated by intra- and inter-molecular Mc Murry reactions. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol 37, n° 5, p 645-648.
50. **BUGGE, K.-E., VERBOOM, W. and REINHOUDT, D.N.** *Acta Crys.*, 1992, vol C48, p 1848.⁵

III.3.2 Les calix[5]arènes

51. **GALLAGHER, J.F., FERGUSON, G., BOEHMER, V. and ROBINSON, K.D.** Self inclusion in a calix(5)arene structure; structure of the cone conformer of a pentahydroxy-p-tert-butylcalix(5)arene. *Acta Crys.*, 1994, vol C50 (1), p 73-77.
52. **ATWOOD, J.L., JUNEJA, R.K., JUNK, P.C. and ROBINSON, K.D.** Structure of p-tert-butylcalix(5)arene-ethyl acetate: a polymeric array of neighbor-included calixarenes. *J. Chem. Crys.*, 1994, vol 24, n° 9, p 573-576.
53. **BEER, P.D., CHEN, Z. and GALE, P.A.** Synthesis and x-ray structure of a new redox-active calix[5]arene containing a totally included ethanol molecule. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, n° 18, p 1851.
54. **BEER, P.D., GALE, P.A., CHEN, Z. and DREW, M.G.B.** New bis- and tris-ferrocenoyl and tris-benzoyl lower-rim substituted calix[5]arene esters: synthesis, electrochemistry and x-ray crystal structures. *Supramolecular Chemistry*, 1996, vol 7, p 241-255.

III.3.3 Les calix[6]arènes

55. **NERI, P., FOTI, M., FERGUSON, G., GALLAGHER, J.F., KAITNER, B., PONS, M., MOLINS, M.A., GIUNTA, L. and PAPPALARDO, S.** p-tert-butylcalix[6]arene symmetrically tetrasubstituted with pyridine pendant groups: synthesis, x-ray crystal structure, and conformation. *J. Am. Chem. soc.*, 1992, vol 114, p 7814-21.
56. **HALIT, M.** *Etudes cristallographiques d'un calix(6)arene et d'intermédiaires de synthèse dérivés du p-tert-butylphenol.* Thèse physique...: Univ. Lyon I, 1987, 91 p.
57. **PARLEVIET, F.J., OLIVIER, A. and VAN LEEUWEN, P.W.N.M.** A calix[6]arene derived diphosphite, synthesis and complexation behaviour, x-ray structure of a palladium(II)chloride complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, n° 5, p 583.
58. **ROSS, H., LUNIG, U.** Concave reagents-23. Synthesis of a calix[6]arene bridged by a 1,10-phenanthroline. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol 38, n° 26, p 4539.
59. **ROGERS, C.D. and GUTSCHE, C.D.** Synthesis, structures, and conformations of aroylates of calix[6]arenes. *J. Org. Chem.*, 1992, vol 57, n° 10, p 3152.

⁵ Le contenu de cette référence incomplète est explicité dans l'exposé de synthèse.

III.3.4 Les calix[8]arènes

60. TAUCH, M., SCHURIG, V. Synthesis of chiral calix[n]arenes.I. A synthetic approach towards a new enantiomerically pure calix[8]arene derivative. *Tetrahedron: Asym.*, 1997, vol 8, n° 2, p 169-172.
61. TSANTRIZOS, Y.S., CHEW, W. and COLEBROOK, L.D. Synthesis of a novel 1,4-bridged calix[8]arene "host" cavity. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol 38, n° 31, p 5411.

III.4 Complexes

III.4.1 Avec les métaux de transition

62. NEDA, I., PLINTA, H.J., FISCHER, A., JONES, P.G. and SCHMUTZLER, R. Preparation of phosphorus-containing and fluorine-containing calix[4]arene derivatives, their dichloroplatinum(II) and chlorogold(I) complexes, conformational analysis, separation of the conformers and x-ray crystal structure analysis of a cone conformer. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 1996, vol 110, n° 1-4, p 113-116.
63. ACHO, J.A., REN, T. and LIPPARD, S.J. Dimolybdenum(II)calixarene complexes: synthesis, structure, Raman spectroscopy, and bonding. *Inorg. Chem.*, 1995, vol 34, n° 21, p 5226.
64. DELAIGUE, X., HARROWFIELD, J.M., HOSSEINI, M.W., DE CIAN, A., FISCHER, J. and KYRITSAKAS, N. Exoditopic receptors I: synthesis and structural studies on *p*-tert-butylmercaptocalix[4]arene and its mercury complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, n° 13, p 1579-81.
65. BEER, P.D., DREW, M.G.B., LEESON, P.B., LYSSSENKO, K. and OGDEN, M.I. A novel bis(N,N'-dimethyl-1,4,7-triazacyclononane)calix[4]arene ligand that forms a ferromagnetic dinuclear nickel(II) complex with three end-on azide bridging ligands. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, n° 9, p 929.
66. BEER, P.D., DREW, M.G.B., LEESON, P.B. and OGDEN, M.I. Versatile cation complexation by a calix[4]arene tetraamide. Synthesis and structure of [ML](ClO₄)₂.nCH₃CN; M=Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II). (L=5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(diethylcarbamoylmethoxy)calix[4]arene). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, n° 7, p 1273.
67. BEER, P.D., DREW, M.G.B., LEESON, P.B. and OGDEN, M.I. Structures and molecular mechanics calculations on [Fe(L¹-2H)][FeCl₄] and [Er(L¹-2H)(picrate)]. (L¹= 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(diethylcarbamoylmethoxy)calix[4]arene). *Inorg. Chim. Acta*, 1996, vol 246, p 133.
68. ARNAUD-NEU, F., BARRETT, G. and SCHWING-WEILL, M.J. Cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 10. Thioamide derivatives of *p*-tert-butylcalix[4]-, [5]- and [6]-arenes with selectivity for copper, silver, cadmium and lead. X-ray molecular structures

- of calix[4]arene thioamide-lead(II) and calix[4]arene amide copper(II) complexes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1997, n° 3, p 575.
69. **IKI, H., TSUZUKI, H., KIJIMA, H., HAMACHI, I. and SHINKAI, S.** X-ray crystallographic studies of a Mn(II)-bridged calix[4]arene with a large inner cavity. *Supramolecular Chemistry*, 1994, vol 4, n° 3, p 223-228.
70. **XU, W., PUDEPHAIT, R.J., MANOJLOVICMUIR, L., MUIR, K.W. and FRAMPTON, C.S.** Calixarenes-structure of an acetonitrile inclusion complex and some transition-metal rimmed derivatives. *J. Incl. Phenom.*, 1994, vol 19, n° 1-4, p 277-294.
71. **IKI, H., KIKUCHI, T., TSUZUKI, H. and SHINKAI, S.** X-ray crystallographic studies of tricarbonylchromium complexes of calix[4]arene conformers-on a unusual conformation wich appears in cone conformers. *J. Incl. Phenom.*, 1994, vol 19, n° 1-4, p 227-236.
72. **ATWOOD, J.L., STEDD, J.W. and ROGERS, R.D.** Transition metal complexes of p-sulfonato-calix[5]arene. *Inorg. Chem.*, 1996, vol 35, n° 9, p 2602.

III.4.2 Avec les métaux alcalins

73. **ABIDI, R., Baker, M.V., HARROXFIELD, J.M., HO, S-C., RICHMOND, W.R., SKELTON, B.W., VARNEK, A., WHITE, A.H. and WIPFF, G.** Complexation of the p-tert-butylcalix[4]arene monoanion with alkali metal cations in polar, non-aqueous solvents: experimental and theoretical studies. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, vol 246, p 275-286.
74. **ASSMUS, R., BOHMER, V., HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., RICHMOND, W.R., SKELTON, B.W. and WHITE, A.H.** Alkali-metal ion complexes of the calixarenes.I. Cesium bonding in calix[4]arene systems. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, n° 15, p 2427.
75. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., RICHMOND, W.R. and WHITE, A.H.** Calixarene-cupped caesium: a coordination conundrum? *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, n° 13, p 1159.
76. **BEER, P.D., DREW, M.G.B., GALE, P.A., LEESON, P.B. and OGDEN, M.I.** Structures of potassium encapsulated within the 1,3-alternate conformation of calix[4]arenes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, n° 19, p 3479.

III.4.3 Avec les non-métaux

77. **THOENNESSEN, H., JONES, P.G., SCHMUTZLER, R. and GLOEDE, J.** An unusual calix(4)arene derivative containing phosphorus with coordination numbers 4,5 and 6. *Acta Cryst.*, 1997, vol C53 (9), p 1310-12.
78. **KHASMIS, D.V., BURTON, J.M. and LATTMAN, M.** Direct transformation of six- to three-coordinate phosphorus in p-tert-butylcalix[4]arene; the first x-ray crystal structure of a hypervalent main group atom bound to a calixarene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, n° 8, p 562.

79. **ALEKSIUK, O., GRYNSZPAN, F. and BIALI, S.E.** Preparation, structure and stereodynamics of phosphorus-bridged calixarenes. *J. Incl. Phenom.*, 1994, vol 19, n° 1-4, p 237-256.
80. **CHINO, P.** *Synthèse de calixarènes et étude de leurs propriétés industrielles.* Thèse chimie... Univ. Lyon I, 1992, 175 p.
81. **STEED, J., JOHNSON, C., BARNES, C., JUNEJA, R., ATWOOD, J., REILLY, S., HOLLIS, R., SMITH, P. and CLARK, D.** Supramolecular chemistry of p-sulfonatocalix[5]arene: a water-soluble, bowl-shaped host with a large molecular cavity. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol 117, p 11426-33.
82. **SAIKI, T., GOTO, K., TOKITOT, N., GOTO, M. and OKAZAKI, R.** Structures of bridged calix[6]arene bearing a bromide functionality in the cavity. *Tetrahedron Lett.*, 1996, vol 37, n° 23, p 4039-42.

III.4.4 Avec les lanthanides

83. **BEER, P.D., GRIEVE, A., KAN, M., LEESON, P.B., NICHOLSON, G., OGDEN, M.I. and WILLIAMS, G.** Neutral lanthanide di- and mono-meric complexes and selective extraction properties of a new 1,3-acid-diethyl amide substituted calix[4]arene ligand. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, n° 10, p 1117.
84. **FURPHY, B.M., HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., SKELTON, B.W., WHITE, A.H. and WILMER, F.R.** Lanthanide ion complexes of the calixarenes. Part 4. Double inclusion by p-tert-butylcalix[4]arene(H₄L). Crystal structures of [Eu₂(HL)₂(dmf)₄].7dmf (dmf=dimethylformamide) and H₄L.dmsO (dmsO=dimethylsulfoxide). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, n° 9, p 2217.
85. **BEER, P.D., DREW, M.G.B. and OGDEN, M.I.** Lanthanide picrate complexes and picric acid adduct of a calix[4]arene diamide. Synthesis and structures of [Tm(LH-2)A], [Ce(LH-2)(MeOH)2A].HA, [PrLa3] and L.2Ha {L=5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(diethylcarbamoylmethoxy)26,28-dihydroxycalix[4]arene, HA=picric acid} *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, n° 21, p 3455.
86. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., RICHMOND, W.R. and WHITE, A.H.** Lanthanide ions as calcium substitutes-A structural comparison of Europium and Calcium complexes of a ditopic calixarene. *J. chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, n° 5, p 2153.
87. **BEER, P.D., DREW, M.G.B., KAN, M., LEESON, P.B., OGDEN, M.I. and WILLIAMS, G.** Lanthanide structures, coordination and extraction investigations of a 1,3-bis(diethylamide)-substituted calix[4]arene ligand. *Inorg. Chem.*, 1996, vol 5, p 2202.
88. **ASFARI, Z., HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., VICENS, J. and WHITE, A.H.** Triple inclusion by a calixarene: the crystal structure of the Europium(III) complex of bis(homo-oxa)-p-t-butylcalix[4]arene. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, vol 30, p 854.
89. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I. and WHITE, A.H.** Lanthanide ion complexes of calixarenes. VII. Bimetallic lanthanide complexes of p-t-butylcalix[8]arene from dimethylsulfoxide solutions. *Aust. J. chem.*, 1991, vol 44, p 1237-47.

90. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I. and WHITE, A.H.** Lanthanide ion complexes of calixarenes. VIII. Bimetallic lanthanide complexes of p-tert-butylcalix[8]arene from dimethylformamide solutions. *Aust. J. Chem.*, 1991, vol 44, p 1249-62.
91. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I., WHITE, A.H. and WILNER, F.R.** Coordination chemistry of the calixarenes. III. A second phase of $[\text{Eu}_2(\text{LH}_2)(\text{Me}_2\text{NCHO})_5] \cdot \text{Me}_2\text{NCHO}$ solvate ($\text{LH}_3 = \text{p-t-butylcalix[8]arene}$). *Aust. J. Chem.*, 1989, vol 42, p 949.

III.4.5 Avec les actinides

92. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I. and WHITE, A.H.** Actinides complexes of the calixarenes. Part 1. Syntheses and crystal structures of bis(homo-oxa)-p-t-butylcalix[4]arene and its uranyl ion complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, n° 1, p 979.
93. **HARROWFIELD, J.M., OGDEN, M.I. and WHITE, A.H.** Actinide complexes of the calixarenes. Part 2. Synthesis and crystal structure of a novel Thorium(IV) complex of p-t-butylcalix[8]arene. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, n° 9, p 2625.
94. **THUERY, P., KELLER, N., LANCE, M., VIGNER, J.D. and NIERLICH, M.** A bimetallic complex between uranyl and p-tert-butylcalix(8)arene. *Acta Crys.*, 1995, vol C51 (8), p 1570-77.