



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Genie Cristallin Dans Les Solides Organo-Mineraux

E. Ruiz-hitzky^a

^a Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C. c/ Serrano, 115 bis., 28006, MADRID, Spain

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: E. Ruiz-hitzky (1988): Genie Cristallin Dans Les Solides Organo-Mineraux, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 433-452

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070268>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or

damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

GENIE CRISTALLIN DANS LES SOLIDES ORGANO-MINERAUX

E. RUIZ-HITZKY

Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C.
c/ Serrano, 115 bis. 28006 MADRID (Spain)

Abstract This contribution refers essentially to some trends in the design and development of hybrid organic/inorganic solid materials based principally on results from our laboratory. Two kinds of these systems are here considered: i) grafting materials, where the organic groups are covalently bonded to the inorganic substrate modifying its external surface (interface composites), and ii) intercalation compounds, where organic guest species (ions or molecules) are reversibly and topotactically inserted into the interlayer space of certain layered solids (host). Layered hybrid materials with covalent bonds between the organic guest and the inorganic host are also considered. The understanding of the basic principles controlling the interaction mechanism open way to design hybrid solids with desirable properties.

INTRODUCTION

Le concept du génie cristallin pourrait être considéré d'une manière idéale comme un domaine à caractère interdisciplinaire visant des modifications délibérées dans un solide dans le but de contrôler certaines propriétés physiques ou chimiques du matériau. Il est évident que c'est grâce au contrôle structural et à la réactivité du solide qu'on aura accès aux multiples possibilités de préparation des matériaux pourvus de propriétés prédéterminées et qu'on pourra ainsi envisager de façon rationnelle l'obtention de nouveaux matériaux solides pour des applications spécifiques. La procédure à suivre pourrait être schématisée com-

me suit (Fig. 1) :

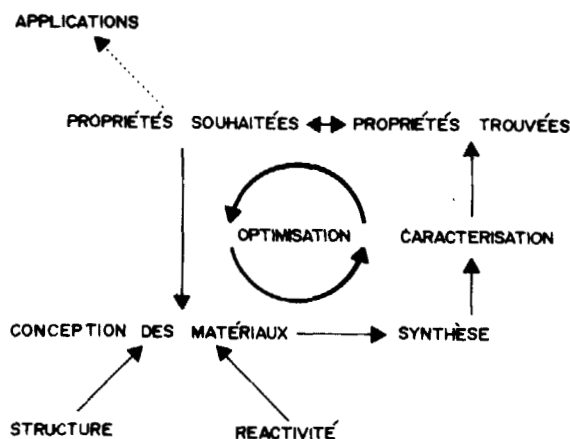


FIGURE 1. Lignes d'action en génie cristallin.

La conception d'un matériau destiné au développement d'une propriété souhaitée serait basé sur la connaissance de la structure et de la réactivité des entités de départ, de telle façon qu'on puisse, dans une première étape, obtenir, caractériser et tester les propriétés des matériaux synthétisés. L'accord entre les propriétés trouvées et les propriétés souhaitées devrait être optimisé par la voie itérative, ce qui impliquerait à chaque étape des connaissances de plus en plus approfondies sur les aspects structuraux et sur la réactivité des solides engagés.

Cette philosophie générale serait applicable au cas des solides de nature hybride organo-minérale, et en particulier aux matériaux qui résultent de la modification des solides inorganiques par l'action contrôlée des subs-

tances organiques. A ce propos, seront ici examinés, très schématiquement, quelques exemples afin d'illustrer les fondements de certaines méthodes de préparation, ainsi que des lignes d'action à suivre pour la synthèse de ce type de matériaux hybrides. Il faut signaler que le contexte de ce travail ne prétend pas être une revue exhaustive du sujet. Nous présenterons plutôt des exemples sélectionnés principalement sur la base des résultats obtenus dans notre laboratoire, et entrant dans le cadre de la philosophie précédemment exposée.

MATERIAUX HYBRIDES ORGANO-MINERAUX

On peut distinguer deux grands groupes de solides organo-minéraux:

Les matériaux de greffage (dérivés organo-minéraux; "surfaces composites") dans lesquels l'association entre la partie organique et la partie minérale s'effectue essentiellement par des liens covalents dus aux réactions de greffage de groupements organiques sur un solide inorganique.

Les composés d'intercalation formés par l'insertion intracristalline d'espèces organiques dans des solides à organisation bidimensionnelle. Les mécanismes invoqués dans ce cas (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, interaction ion-dipôle, liaisons ioniques, etc.) diffèrent sensiblement de celui des matériaux de greffage.

Le premier groupe correspond donc à des matériaux hybrides obtenus par modification des surfaces "externes", tandis que le deuxième groupe concerne des modifications impliquant "l'intérieur" du solide minéral. Dans les deux cas les méthodes de préparation correspondent aux condi-

tions typiques de la chimie douce.

Une alternative à ces deux groupes serait les matériaux de greffage intracristallin, qui réunissent les caractéristiques de la liaison covalente des greffages, mais créés aussi dans l'environnement intracristallin de certains solides des structures lamellaires.

LES MATERIAUX DE GREFFAGE

Le greffage de groupements organiques sur les surfaces des solides minéraux permet des modifications tant du point de vue chimique que topologique, qui ont été largement profitables au développement d'une vaste variété de supports de chromatographie, et en particulier ceux qui sont basés sur le greffage des silices. Ceci est un domaine traité très amplement dans de nombreux ouvrages et articles généraux¹⁻⁴ et constitue en lui même un sujet qui mériterait un traitement particulier. Nous présenterons d'autres exemples de matériaux de greffage mais les fondements des méthodes de synthèse auront une base commune dont on fera par la suite un rappel schématique: Les solides susceptibles d'être greffés doivent posséder des fonctions -OH accessibles aux réactifs organiques -ou organometalliques- comme c'est le cas des oxydes dans le sens large du terme (oxydes simples, oxy-hydroxydes et oxydes mixtes, et certains silicates, phosphates, etc.). Dans le cas contraire il faut créer ces fonctions, soit par des traitements chimiques impliquant l'extraction de cations, soit par le dépôt de couches minces contenant des hydroxyles.

Dans le développement des composés hybrides organo-minéraux une attention préférentielle a été donnée aux ma-

tériaux silicatés. Différents types de silice et certains silicates microcristallins (sepiolite) sont très bien adaptés pour la synthèse des dérivés organiques, puisque l'accrochage des groupements organiques s'effectue par une réaction directe sur des fonctions silanols (Si-OH) superficielles. Quelques exemples de réactions de greffage en partant de différents réactifs organiques (epoxides⁵, isocyanates⁶...) et organométalliques (organotitanates et organosilanes^{7,8}) sont présentés sur la Fig. 2.

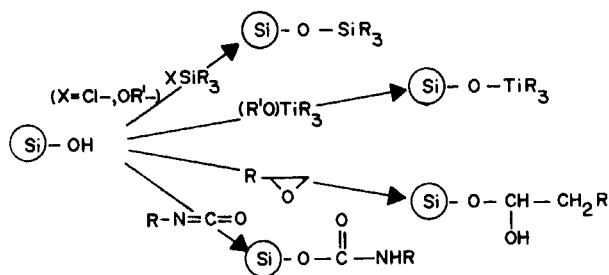
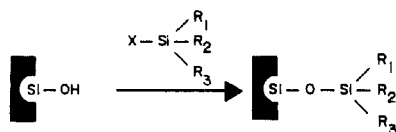


FIGURE 2. Réactivité des groupements Si-OH des solides avec différents réactifs⁵⁻⁸.

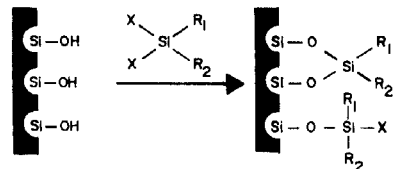
De cette façon le lien entre la partie organique et la partie minérale peut s'effectuer au travers des ponts Si-O-C ou $\text{Si-O-M}^{\text{IV}}$ (M^{IV} : Si, Ti); la stabilité du composé hybride résultant dépend donc directement de la nature des groupements greffés et plus particulièrement des effets inductifs possibles ainsi que des effets d'encombrement stérique impliquant une protection des liaisons envers l'hydrolyse. Ces réactions de greffage doivent s'effectuer expérimentalement avec un contrôle sévère de l'humidité puisque l'eau adsorbée sur la surface des solides peut provoquer

des réactions secondaires. En l'absence totale d'eau, la fonctionnalisation des silices par des organo-chloro ou alcoxy-silanes peut être réalisée en monocouche (Fig. 3), mais si les conditions ne sont pas rigoureusement anhydres des réactions de polycondensation ont lieu, ce qui conduit à une hétérogénéité dans le recouvrement du solide.

1- ORGANOSILANE MONOFONCTIONNEL



2- ORGANOSILANE BIFONCTIONNEL



3- ORGANOSILANE TRIFONCTIONNEL

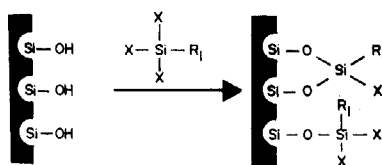


FIGURE 3. Schéma de réaction de greffage en monocouche par des organosilanes.

De cette façon les matériaux hybrides seraient peu homogènes avec ségrégation au niveau du recouvrement du solide et la partie organique réticulée. Un contrôle précis de la teneur en eau dans le système peut résoudre le problème d'obtention des matériaux de greffage en partant des silanes di ou tri-fonctionnels, qui sont les plus accessibles, aussi bien au niveau du laboratoire qu'au niveau industriel. Dans ce sens, un schéma concernant le rôle du contrôle de la teneur en eau lors du greffage des silanes difonctionnels sur les surfaces siliciques est présenté (Fig. 4).

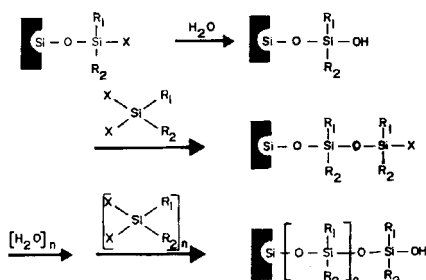
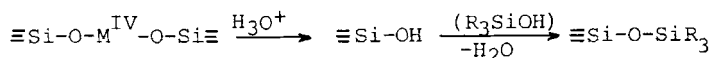


FIGURE 4. Effet du contrôle de la teneur en eau dans le greffage par des silanes di-fonctionnels.

D'autre part lorsque l'on part des silicates, il est possible de maîtriser les réactions de greffage en faisant varier les conditions expérimentales; on peut ainsi obtenir des séries de dérivés avec un contrôle de la texture, de la morphologie et même de la structure du solide résultant. Dans ce cas, la méthode à suivre consiste dans la cohydrolyse du silicate (olivine⁹, chrysotile¹⁰, vermiculite¹¹, sepiolite¹², halloysite¹³ ...) avec l'organosilane dans un milieu acide qui assure l'extraction de cations octaédriques avec formation des groupements Si-OH, lesquels réagissent ensuite avec l'organosilane ou l'organosilanol qui résulte de leur hydrolyse¹⁴:



La figure 5 schématise le greffage du chrysotile par des groupements triméthylsilyle, lesquels remplacent les ions Mg^{2+} des couches octaédriques du minéral. Le fait le plus significatif est que l'arrangement structural des couches tétraédriques siliciques est préservé, ainsi que

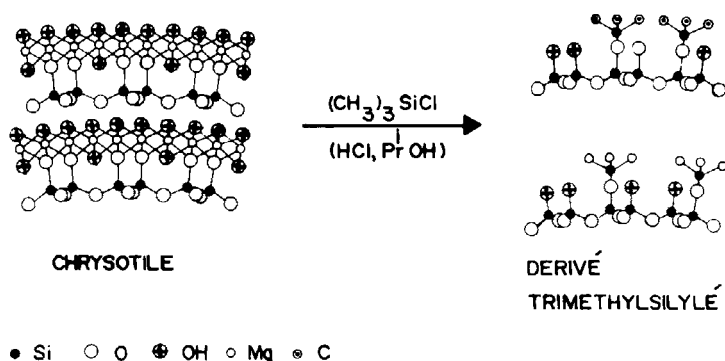


FIGURE 5. Schéma du greffage du chrysotile par des groupements triméthylsilyl (méthode de cohydrolyse)¹⁰.

la morphologie fibreuse du minéral de départ¹⁵ (l'asbeste); ce fait est très important dans le but d'utiliser ces dérivés organominéraux pour le renforcement des polymères¹⁶: la nature fibreuse apporte ainsi des caractéristiques très particulières du point de vue des propriétés mécaniques et rhéologiques des composites; de plus, la partie organique introduite favorise la compatibilité des fibres avec la matrice macromoléculaire.

D'autre part, concernant l'introduction des fonctions organiques spécifiques sur les solides, il faut souligner que des silanes commerciaux contiennent déjà des fonctions et peuvent être utilisés directement après le greffage^{17,18}. Une autre voie consiste à transformer par des réactions successives la fonction des greffons déjà introduite dans les matériaux hybrides. Nous donnons par la suite quelques exemples suivant cette dernière stratégie: La fonctionnalisation des silices et des silicates par des groupements vinyliques, suite à une réaction avec le méthylvinylchlorosilane, permet de disposer d'une série de matériaux hy-

brides capables d'intervenir dans une deuxième étape en additionnant le tetroxyde d'osmium aux doubles liaisons^{19,20} (Fig. 6). De cette façon on obtient des matériaux pour lesquels un métal de transition est immobilisé par des liens covalents sur une surface silicique, le système pouvant intervenir comme un catalyseur actif, par exemple dans la photo-oxydation de l'eau²¹. Au moyen des réactions successives, un autre exemple de greffage des fonctions prévues con-

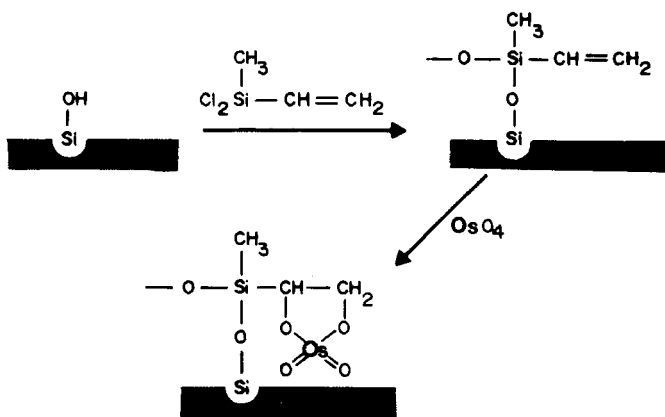


FIGURE 6. Synthèse d'un catalyseur de photo-oxydation basée dans le greffage d' OsO_4 sur un support silicique¹⁹⁻²¹.

duisant à une activité prédéterminée du matériau, consiste d'abord dans la fixation des fonctions amino, puis dans la transformation en groupements volumineux, comme les dinitrobenzamides (Fig. 7); avec un recouvrement de telles fonctions qui ont un encombrement stérique adéquat, les matériaux de greffage obtenus sont utilisés comme support des réactions organiques sélectives, par exemple la chloration (en para) du cumène²². Encore un autre exemple permettant d'illustrer ces conceptions, est la synthèse de

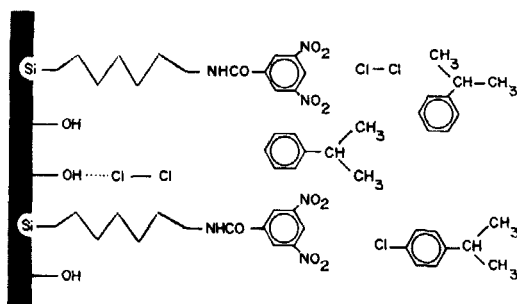


FIGURE 7. Matériaux de greffage appliqués à la synthèse organique sélective (chloration du cumène)²².

matériaux de greffage de fonctions arylsulfoniques sur des supports siliciques: par les réactions successives décrites (voir Fig. 8) nous avons récemment préparé des dérivés

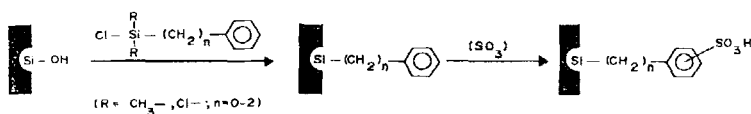


FIGURE 8. Schéma des réactions de greffage de groupes arylsulfoniques²³.

organo-minéraux portant des fonctions $-C_6H_4SO_3H$, intéressant pour l'adsorption sélective des espèces ioniques ou moléculaires, et aussi comme catalyseurs à caractère fortement acide²³.

Comme nous l'avons déjà signalé, en raison des propriétés d'adsorption sélective et de leur stabilité thermique relativement élevée, la plupart des travaux concernant les matériaux de greffage se rapportent à l'emploi de dérivés des silices comme supports chromatographiques. Il faut

cependant souligner qu'une grande quantité de ces travaux décrivent des procédés de synthèse dont les produits résultants sont difficiles à reproduire, et que la caractérisation des matériaux n'a pas toujours été effectuée avec la rigueur et la perspicacité nécessaire. Concernant l'application des dérivés organo-siliciques à l'adsorption et à la séparation hautement sélective des substances organiques, de grands efforts sont actuellement effectués pour le greffage d'entités chirales; dans cette voie certains de ces matériaux sont apparus efficaces pour la séparation chromatographique d'énantiomères^{24,25}. D'autres exemples de matériaux de greffage de réalisation récente sont ceux qui sont obtenus par fixation d'agents complexants d'ions et des sels, du type des polyéthers cycliques^{26,27} (ethers couronne) et par le greffage de cristaux liquides sur des supports minéraux^{28,29}.

LES MATERIAUX D'INTERCALATION

En ce qui concerne les matériaux d'intercalation, la situation par rapport aux matériaux de greffage est bien différente d'une part du fait de la structure et la composition du solide inorganique engagé, et d'autre part du fait des mécanismes d'intercalation de ce solide par des substances organiques. L'intercalation est un processus réversible et topotactique à la différence des procédés d'obtention des matériaux de greffage.

La classification des solides lamellaires introduit par Solin³⁰ (Fig. 9) tient compte de l'épaisseur des feuillets du "réseau hôte", en considérant trois sous-classes. La première correspond à des solides en monocouche atomique: c'est le cas du graphite; la deuxième correspond à des so-

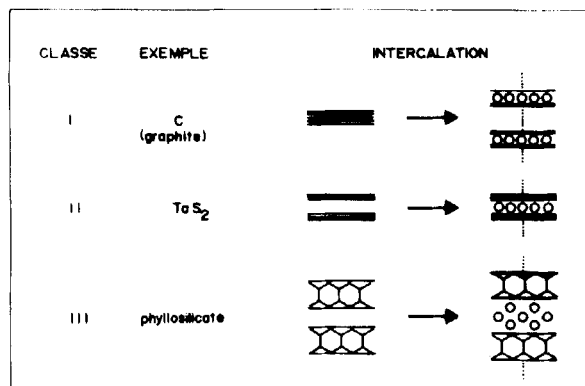


FIGURE 9. Classement des solides lamellaires, d'après Solin³⁰.

lides avec deux couches atomiques, c'est le cas des composés du type TaS₂. La troisième, où le feuillet est plus rigide, correspond à des composés à plusieurs couches: c'est le cas des phyllosilicates (groupe des argiles: par exemple, montmorillonite; des phosphates et arseniates lamellaires, etc.). De plus, certaines propriétés physiques, et en particulier la conductivité électronique, est très différente d'une classe à l'autre: le graphite est conducteur, le TaS₂ semi-conducteur, les silicates isolants. L'effet d'intercalation produit des modifications de propriétés qui peuvent être contrôlées par la nature des substances intercalées et qui dépendent du type de réseau hôte³¹: ceci est d'un grand intérêt pratique puisque, a priori, cela rend possible la conception de matériaux avec des propriétés prédéterminées.

Les deux aspects les plus caractéristiques dans l'intercalation sont probablement la géométrie et la stoechiométrie du système. En principe, les facteurs principaux qui déterminent la stoechiométrie des composés d'intercalation

sont: le nombre de sites disponibles, la cohesion entre feuillets et l'encombrement stérique des espèces adsorbées. Les changements géométriques les plus significatifs sont: l'augmentation des distances interlamellaires et de l'empilement ("stacking") des feuillets (Fig. 10).

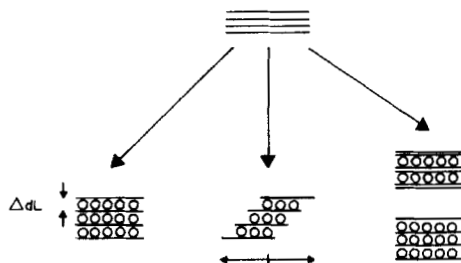


FIGURE 10. Changements géométriques au cours de l'intercalation.

Un des systèmes les plus étudiés correspond aux composés d'intercalation des ions alkylammonium dans des phyllosilicates chargés du type 2:1 (smectites et vermiculites)³²; l'arrangement et l'orientation des espèces intercalées dépendent directement de la densité de charge du silicate³³ (Fig. 11).

De plus, pour un silicate de charge déterminée, la longueur de la chaîne intercalée détermine la disposition en mono ou bi-couche dans l'espace interlamellaire. De cette manière, il est possible de contrôler la géométrie et la stoechiométrie du composé organo-minéral.

Basé sur l'intercalation d'ions alkylammonium, des matériaux commercialisés comme les "bentonites" ont des applications dans l'adsorption sélective des molécules organiques et pour les propriétés rhéologiques obtenues en

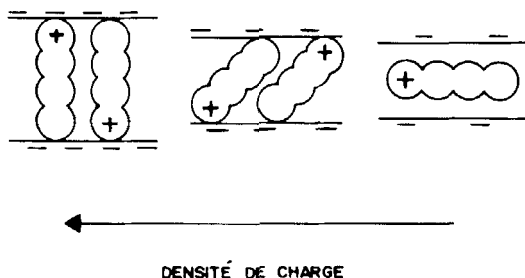


FIGURE 11. Dépendance de l'orientation des chaînes d'alkylammonium intercalées avec la charge du réseau hôte^{32,33}.

phases dispersées³⁴.

D'autre part, au lieu d'échanger des cations interfoliaires on peut les complexer par des ligands organiques qui forment des complexes intracristallins dont la stabilité, la géométrie et la stoechiométrie cation-ligand peuvent être sélectionnées. Par exemple, les éthers couronnes s'intercalent pour former une famille de complexes interlamellaires très stables^{35,36}; dans ce cas, pour un silicate de charge déterminée, c'est la taille relative de la molécule organique et du cation interlamellaire qui détermine l'arrangement et l'orientation des espèces intercalées, ainsi que la stoechiométrie du système³⁷. Lorsque ce rapport est plus grand que l'unité, une monocouche d'éther couronne couvre la surface interlamellaire; par contre, des rapports plus petits que l'unité impliquent la formation de complexes 2:1 du type "sandwich" (Fig. 12).

Cette famille de matériaux d'intercalation présente un intérêt pour des applications, comme par exemple, les membranes sélectives pour cations métalliques, puisque les ligands macrocycliques intercalés modifient de manière con-

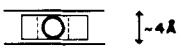


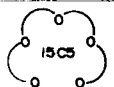
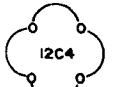
r_c / r_i		Exemple
> 1		Na-mont. / 15C5
< 1		Ba-mont. 
		 15C5  12C4

FIGURE 12. Différents types de complexes intracristallins des éthers couronnes dans des phyllosilicates 2:1 (r_c =rayon de la cavité du macrocycle; r_i =rayon ionique du cation interlamellaire ³⁵⁻³⁷).

trolée les propriétés d'échange ionique typiques du silicate de départ ³⁵.

Une nouvelle méthode d'insertion d'ions organiques dans des solides lamellaires de formule $\text{VOAO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A=P, S$) comme les phosphates et arsénates de vanadyle, a été récemment développée ³⁸; dans l'exemple schématisé sur la Fig. 13, un sel d'alkylammonium avec un anion réducteur (par

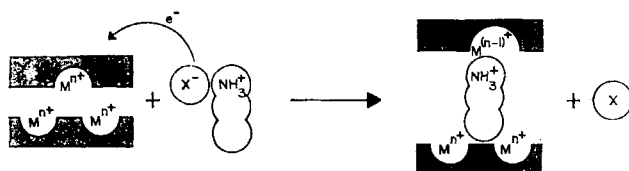


FIGURE 13. Schéma de préparation de matériaux d'intercalation par insertion topotactique par réaction rédox ³⁸.

exemple I^-) intervient dans une réaction redox avec le réseau hôte: il y a un transfert ion/ e^- , et le déficit de charge du solide lamellaire est compensé topotactiquement par le cation organique. Sur la base de cette méthode il serait possible de modifier d'une manière contrôlée les propriétés qui dépendent de la structure électronique du solide, telles que la conductivité et les caractéristiques opto-électroniques.

D'autre part, il existe un nouveau groupe de matériaux hybrides qui réunit les caractéristiques essentielles des composés d'intercalation et des matériaux de greffage: il s'agit des intercalaires dont la partie organique est liée par des liaisons covalentes au réseau hôte lamellaire. Le premier exemple correspond aux dérivés interlamellaires de certains phosphates^{39,40} pour lesquels les groupements OH sont estérifiés, par exemple, par réaction avec l'oxyde d'éthylène; le greffage d'unités oxyéthyléniques conduit à un environnement intracristallin qui ressemble à celui des éthers couronnes (Fig. 14); ainsi les propriétés des matériaux obtenus peuvent être utiles pour l'adsorption sélective de composés ioniques⁴¹.

Un autre exemple concernant les matériaux de greffage intracristallins correspond aux dérivés des acides siliciques lamellaires du type H-magadiite⁴²⁻⁴⁴. Le traitement direct de ces silices lamellaires par des organo-silanes conduit à des dérivés pour lesquels seule la surface externe des particules est affectée. Cependant, si préalablement la cohésion entre feuillettes est affaiblie par l'intercalation -réversible- d'une molécule polaire (POM) comme le DMSO, le réactif organosilicique (TMS) peut pénétrer à l'intérieur des cristaux et réagir avec des groupements

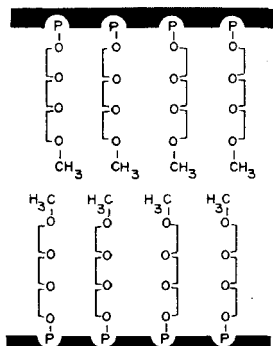


FIGURE 14. Représentation graphique de la région interlamellaire des matériaux de greffage d'un phosphate de zirconium⁴¹.

Si-OH localisés dans l'espace interlamellaire. De cette manière on parvient à obtenir une nouvelle classe de matériaux organosiliciques qu'on peut assimiler à des silicones microcristallins de structure bidimensionnelle.

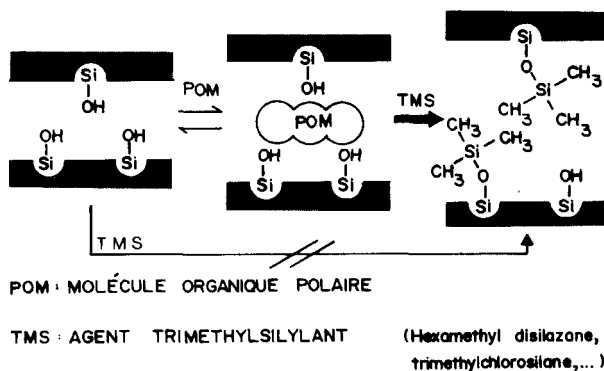


FIGURE 15. Schéma de synthèse du dérivé intracristallin d'un acide silicique lamellaire par greffage des groupements trimethylsilyle⁴²⁻⁴⁴.

CONCLUSION

Nous avons examiné plusieurs approches et modes de préparation de différents solides organo-minéraux. Il faut signaler qu'un développement plus poussé de ce type de matériaux basé sur les principes du génie cristallin serait très souhaitable afin de profiter des caractéristiques qu'apportent, dans les matériaux hybrides, la partie organique et la partie inorganique lorsqu'elles se trouvent en interaction à l'échelle moléculaire.

REFERENCES

1. K.K. Unger, Porous silica, dans J. Chromatog. Library, 16 (Elsevier, Amsterdam, 1979)
2. D.C. Sherrington, dans Polymer-supported reactions in organic synthesis, édité par P. Hodge et D.C. Sherrington (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1980), Chap. 1, p. 52
3. R.K. Iler, The chemistry of silica (Wiley Intersc. Publ. 1979). Chap. 5, p. 599
4. R. Rosset, Bull. Soc. Chim. Fr., 1128 (1985)
5. B. Casal et E. Ruiz-Hitzky, An. Quim., 80, 315 (1984)
6. M.N. Fernandez Hernández et E. Ruiz-Hitzky, Clay Miner. 14, 295 (1979)
7. E. Ruiz-Hitzky et J.J. Fripiat, Clays Clay Miner., 24, 25 (1976)
8. A. Van Meerbeek et E. Ruiz-Hitzky, Coll. Polym. Sci., 257, 178 (1979)
9. C.W. Lentz, Inorg. Chem., 3, 574 (1964)
10. J.J. Fripiat et E. Mendelovici, Bull. Soc. Chim. Fr., 483 (1968)
11. L. Zapata, J. Castelein, J.P. Mercier et J.J. Fripiat, Bull. Soc. Chim. Fr., 54 (1972)
12. E. Ruiz-Hitzky et J.J. Fripiat, Bull. Soc. Chim. Fr., 1341 (1976)
13. K. Kuroda et C. Kato, Clays Clay Miner., 27, 53 (1979)
14. E. Ruiz-Hitzky et A. Van Meerbeek, Coll. Polym. Sci., 256, 135 (1978)
15. L. Rodrique et F. Brotelle-Pacco, J. Microscopie, 24, 217 (1975)

16. L. Zapata, A. Van Meerbeek, J.J. Fripiat, M. della Faille, M. Van Russelt et J.P. Mercier, J. Polym. Sci., Symp. N° 42, 257 (1973)
17. W. Noll, Chemistry and tecnology of silicones (Academic Press, New York, 1968)
18. V. Deschler, P. Kleinschmit et P. Panster, Angew. Chem. Int. Ed., **25**, 236 (1986)
19. J. Barrios Neira, L. Rodrique et E. Ruiz-Hitzky, J. Microscopie, **20**, 295 (1974)
20. J. Barrios, G. Poncelet et J.J. Fripiat, J. Catal., **68**, 362 (1981)
21. B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, F. Bergaya, D. Challal, J.J. Fripiat et H. Van Damme, J. Mol. Cat., **33**, 83 (1985)
22. H. Konishi, K. Yokota, Y. Ichihashi, T. Okano et J. Kiji, Chem. Lett., 1423 (1980)
23. A.J. Aznar and E. Ruiz-Hitzky, Communication présentée au VIII Int. Cong. Chem. Org. Solid State, Lyon, 1987, resumé I/28, p. 119
24. W.H. Pirkle, T.C. Pochapsky, G.S. Mahler, D.E. Corey, D.S. Reno et D.M. Alessi, J. Org. Chem. **51**, 4991 (1986)
25. V.A. Davankov, A.A. Kurganov et A.S. Bochkov. Adv. Chromatog., **22**, 71 (1983)
26. E. Blasius et K.P. Janzen. Israel J. Chem., **26**, 25 (1985)
27. M. Nakajama, K. Kimura et P. Shono, Anal. Chem., **55**, 463 (1983)
28. J. Sagiv, Israel J. Chem., **18**, 346 (1979)
29. L. Netzer et J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc., **105** (3) (1983)
30. S.A. Solin, J. Mol. Cat., **27**, 293 (1984)
31. R. Schollhorn, dans Inclusion Compounds, **1**, édité par J.L. Atwood, J.E.D. Davies et D.D. MacNicol (Academic Press, London, 1984), Chap. 7
32. J.A. Rausell-Colom et J.M. Serratosa, dans Chemistry of Clays and Clay Minerals (Mineralogical Society, London, 1987) Chap. 8
33. J.A. Martin-Rubi, J.A. Rausell-Colom et J.M. Serratosa, Clays Clay Miner., **22**, 87 (1974)
34. B.K.G. Theng, The Chemistry of Clay-Organic Reactions (Hilger, London, 1974)
35. B. Casal, Estudio de la Interacción de Compuestos Macrocíclicos (éteres corona y criptandos) con filosilicatos, Ph. D. Thesis, Univ. Complutense, Madrid, 1983.
36. E. Ruiz-Hitzky et B. Casal, Nature, **276**, 596 (1978)
37. E. Ruiz-Hitzky and B. Casal, dans Chemical reaction in organic and inorganic constrained systems, édité par R. Setton (Reidel Publish. Co., Dordrecht, 1986) pp. 179-189

38. M. Martinez Lara, A. Jimenez López, L. Moreno Leal, S. Bruque, B. Casal et E. Ruiz-Hitzky, Mat. Res. Bull., 20 549 (1985)
39. S. Yamanaka, Inorg. Chem., 15, 2811 (1976)
40. G. Alberti and U. Constantino, dans Intercalation Chemistry, édité par M.S. Whittingham et A.J. Jacobson (Academic Press, New York, 1982) Chap. 5, pp. 174-179
41. S. Yamanaka, K. Yamasaka et M. Hattori, J. Inclus. Phenom., 2, 297 (1984)
42. E. Ruiz-Hitzky et J.M. Rojo, Nature, 287, 28 (1980)
43. J.M. Rojo, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky et J.M. Serratos, Z. Anorg. Allgem. Chemie 540/541, 227 (1986)
44. E. Ruiz-Hitzky, J.M. Rojo et G. Lagaly, Coll. Polym. Sci., 263, 1025 (1985)