# CÁLCULO POR DINÁMICA Y MECÁNICA MOLECULAR DE SITIOS Y CALORES DE ADSORCIÓN DE DIPENTENOS SOBRE ZEOLITA Y

Cristian Blanco, Elena Stashenko, Jairo René Martínez<sup>1</sup>\* Recibido: septiembre de 2000 – Aceptado: noviembre de 2001

Palabras clave: limoneno, adsorción, zeolita Y, mecánica molecular, dipentenos.

**Keywords:** limonene, adsorption, zeolite Y, molecular mechanics, dipentenes.

#### RESUMEN

Hemos utilizado métodos de la mecánica molecular para estudiar la adsorción de R-limoneno, p-ment-1-eno, p-ment-8-eno y p-mentano sobre faujasita silícea v sobre zeolitas Y con relación Si/Al = 2que contenían diferentes cationes en el sitio SII (Na<sup>1+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Mn<sup>3+</sup>). Los cálculos mostraron que la presencia de dobles enlaces en la molécula que se adsorbe y el tipo de catión en SII determinan la estabilidad del complejo adsorbatozeolita. Las interacciones entre el huésped y la molécula adsorbida estuvieron dominadas por las contribuciones electrostáticas, las cuales aumentaron con la carga del catión en SII. La orientación de las moléculas insaturadas en la supercaja fue resultado del balance entre el aumento de repulsiones estéricas entre zeolita y molécula adsorbida y el aumento de atracciones electrostáticas como resultado de la minimización de dos grupos de

distancias: las distancias entre el catión en SII y los carbonos sp<sup>2</sup> de la molécula adsorbida y las distancias entre los oxígenos estructurales de la zeolita y los hidrógenos de la molécula adsorbida.

#### ABSTRACT

We have used molecular mechanics methods to study the adsorption of R-limonene, p-menth-1-ene, p-menth-8-ene, and p-menthane on siliceous faujasite and zeolites Y with Si/Al = 2, which contained different cations at site SII (Na<sup>1+</sup>,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and  $Mn^{3+}$ ). The calculations showed that the presence of double bonds on the adsorbate and the type of cation on SII determine the stability of the adsorbate-zeolite complex. Host-guest interactions were dominated by electrostatic contributions, which increased with the charge on the cation at SII. The orientation of the unsaturated adsorbates in the supercage resulted from the balance between steric repulsions and the minimization of two sets of distances: those between the cation at SII and the  $sp^2$  carbons on the guest, and those between framework oxygens and hydrogens on the guest.

Laboratorio de Cromatografía, CIBIMOL, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Colombia.
 \* E-mail: rene@tucan.uis.edu.co.

## INTRODUCCIÓN

El R-limoneno es el principal constituyente de los aceites esenciales de los cítri- $\cos(1,2)$  y se utiliza para la producción de terpenoides de mayor valor comercial, tales como la S-carvona y el  $\alpha$ -terpineol y, crecientemente, encuentra aplicación como solvente biodegradable en la industria química. El uso de catalizadores zeolíticos en la oxidación del limoneno es una ruta atractiva hacia estos y otros materiales, gracias a las selectividades de tamaño y forma impuestas por la estructura de la zeolita y debido al bajo impacto ambiental que resulta de las pequeñas cantidades de solventes y desechos asociados con el proceso. Estas selectividades que ofrecen las zeolitas también se aprovechan en procesos de separación a nivel industrial, como por ejemplo, en la purificación de gases e hidrofluorocarburos (3-5). Para el diseño apropiado de catalizadores zeolíticos o agentes adsorbentes altamente selectivos es necesario conocer algunos aspectos del proceso a nivel molecular, tales como las energías y las orientaciones moleculares asociadas con la difusión de sustratos en las zeolitas (6). Se han utilizado métodos computacionales, basados en la mecánica y la dinámica moleculares, para estudiar la difusión intrazeolítica de moléculas tales como el metano (7-10), alcanos no ramificados (11,12), moléculas aromáticas (13-17) y el ciclohexano (18). Sin embargo, los métodos de simulación desarrollados para el estudio de la localización y la movilidad de estas moléculas en materiales microporosos no son aplicables directamente al cálculo de trayectorias detalladas para la difusión de moléculas orgánicas insaturadas, flexibles y de baja simetría, tales como el limoneno. El limoneno es un monoterpeno con dobles enlaces endo- y exo-cíclicos y un carbono quiral, que sirve como una muy buena molécula de ensayo para investigar el desempeño de catalizadores potencialmente selectivos (19-21). La figura 1 es una ilustración simplificada de la estructura de la faujasita, en donde los átomos tetraédricos (Si v Al) ocupan los vértices, y los oxígenos que los unen están representados por líneas rectas; en esta figura aparecen los sitios cristalográficos disponibles para ser ocupados por los cationes extrarred. La supercavidad de la faujasita es un espacio de 1.3 nm de diámetro que posee cuatro ventanas de 0.74 nm de diámetro (22): estas dimensiones permiten la difusión de moléculas orgánicas del tamaño del limoneno a través del espacio intrazeolítico. Dado que el estudio de la difusión del limoneno en el catalizador zeolítico tiene como requisito el conocimiento de los sitios de adsorción, en este artículo presentamos los resultados del cálculo de los sitios de adsorción para el limoneno y moléculas estrechamente relacionadas,



Figura 1. Ubicación de los cationes extrarred en las faujasitas.

tales como el p-mentano, el p-ment-1-eno y el p-ment-8-eno, al difundirse en faujasita silícea y en zeolitas Y con diferentes cationes ubicados en el sitio SII (Na<sup>1+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, y Mn<sup>3+</sup>).

## METODOLOGÍA

Los cálculos se realizaron en una estación de trabajo Silicon Graphics Indigo2 R4400, con programas del paquete Catalysis 4.0.0 de Molecular Simulations, Inc. (23). Las estructuras de la faujasita silícea y de la faujasita con relación Si/Al = 2.0 se usaron como entidades hospederas para las moléculas orgánicas. Se construyeron celdas unitarias de las estructuras zeolíticas a partir de las dimensiones cristalográficas reportadas por Rubio et al. (24), utilizando condiciones de frontera para tener en cuenta la periodicidad de la red cristalina. La celda unitaria de la zeolita Y contiene 384 oxígenos uniendo a 192 átomos de silicio o aluminio. Solamente en el caso de Si/Al = 1.0 se tendrán los átomos de aluminio distribuidos simétricamente. Para el caso bajo estudio, Si/Al = 2, existen muchas distribuciones posibles de los átomos de aluminio; esto da lugar a la necesidad de realizar promedios sobre todas estas estructuras con el fin de calcular resultados útiles termodinámicamente. Una estrategia que se ha utilizado repetidamente en estos casos ha sido el reemplazo de los átomos de Si y Al por átomos sustitutos T, que se coordinan tetraédricamente y cuyas propiedades resultan de promediar las del Si y el Al (16); de esta manera se evita la tarea de realizar los promedios, aunque se pierde algo de detalle microscópico de la interacción entre los cationes extrared y los átomos constituyentes de la zeolita.

En el modelo de la zeolita Y se usaron átomos tetraédricos T con propiedades que resultaron de promediar las de los átomos de Si y Al en el campo de fuerza utilizado, el PCFF (25-27). La carga parcial sobre cada átomo T fue de 2.066 y la carga parcial sobre los átomos de oxígeno fue de -1.2. El modelo de la zeolita NaY se obtuvo al ocupar los sitios SI' y SII con 64 cationes Na<sup>1+</sup>. A partir del modelo de la zeolita NaY se obtuvieron otros modelos, reemplazando un catión Na<sup>+1</sup> de un sitio SII por Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o Mn<sup>3+</sup>. Las coordenadas para ubicar estos cationes se obtuvieron de los resultados espectroscópicos de Pearce et al. (28, 29).

El Discover es un programa de mecánica molecular que puede aplicarse al estudio de diversos sistemas, gracias a la posibilidad de seleccionar entre varios campos de fuerza. Los campos de fuerza son los conjuntos de valores que se asignan a los diferentes parámetros que se usan para representar la manera en que el sistema bajo estudio utiliza la energía: estos parámetros se obtienen promediando datos experimentales y resultados de cálculos ab initio para un conjunto representativo de moléculas. El campo PCFF, utilizado para el presente estudio, permite modelar no solamente las moléculas orgánicas, sino también las estructuras que, como la zeolita Y, contienen átomos diferentes de C, H, O y N (Si, Al, Na, Fe, Mn). Para el cálculo de la geometría de las moléculas orgánicas y de la zeolita, el programa Discover busca para cada uno de los átomos las coordenadas que minimicen la energía total del sistema. Esta energía total está compuesta por términos que expresan la interacción de cada átomo con sus vecinos inmediatos (fuerzas de enlace, ángulos planos y ángulos diédricos) y por términos que representan las interacciones a distancia; estos últimos especialmente importantes para modelar interacciones intermoleculares. tales como la relación entre la zeolita y las moléculas huésped. En la implementación utilizada, la energía de interacción intermolecular estuvo formada por la suma de interacciones electrostáticas, representadas por la ley de Coulomb, e interacciones de dispersión. Las interacciones de dispersión fueron descritas por una expresión tipo Lennard-Jones, en la cual un término elevado a la potencia 9 representa la repulsión a muy corta distancia, y un término elevado a la potencia 6 representa la atracción a mayores distancias interatómicas. La expresión final para la energía de dispersión, ecuación 1, utiliza la simplificación adicional de considerar solamente las interacciones entre parejas de átomos. Las sumas totalizan las interacciones entre todas las parejas de átomos i, j del sistema bajo estudio, q representa la carga parcial, r la distancia interatómica y ε el parámetro de interacción que corresponde a la energía potencial del punto mínimo de la función de dispersión, el cual se alcanza cuando la distancia interatómica rij es rij\*.

$$U_{disp} = U_{vdW} + U_{elec} =$$

$$\sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] +$$

$$\sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(1)

Las moléculas de prueba cuyo comportamiento adsorptivo se simuló fueron el limoneno, el p-mentano, el p-ment-1-eno y el p-ment-8-eno (figura 2). Se construye-

ron modelos de estas moléculas dentro del módulo builder del programa Insight II y se optimizaron sus geometrías, primero por el programa de mecánica molecular Discover 3.0, bajo el campo de fuerzas PCFF (25-27), y luego por medio del programa MOPAC utilizando el método semiempírico de química cuántica AM1 (30). En los modelos de las moléculas orgánicas se utilizaron las cargas parciales calculadas por el método AM1. Los sitios preferenciales de adsorción de las moléculas huésped en los modelos zeolíticos se investigaron con el módulo de simulación "sorption" del paquete Catalysis. El método de cálculo que utiliza este programa consiste en la aplicación de un algoritmo de Monte Carlo para generar un gran número de estructuras de prueba en las que una molécula huésped se halla dentro de la estructura de la zeolita. Cada estructura de prueba se somete al programa Discover para minimizar la energía, considerando que las estructuras, tanto de la molécula como de la zeolita, son flexibles. Luego de rechazar las estructuras con energía mayor que cierto nivel umbral (definido por el usuario con base en corridas preliminares de prueba), se obtiene un conjunto de aductos zeolita-molécula huésped entre los cuales se selecciona el que corresponde al mínimo de energía y, por consiguiente, al sitio de adsorción. Para lograr una mejor representación del comportamiento energético de las zeolitas, al campo de fuerza PCFF se adicionaron nuevos tipos de átomos de Si, Al y O con los valores de constantes de fuerza, longitudes de enlace y ángulos propuestos por Sauer y Hill para cálculos con zeolitas (31). Tal como se explicó anteriormente, las interacciones de van der Waals, a corta distancia entre la molécula y la zeolita, se representaron por medio de una relación tipo Lennard-Jones. Se compararon los resultados de los cálculos para la adsorción del benceno en la zeolita NaY, utilizando las parejas de exponentes  $\{6, 12\}$  y  $\{6, 9\}$ , y se encontró mejor concordancia con los resultados experimentales (32, 33) y teóricos (14) al emplear la pareja de exponentes  $\{6, 9\}$ . Para el cálculo de las interacciones electrostáticas, el campo electrostático debido a la red cristalina de la zeolita se obtuvo por medio de la suma de Ewald, según la implementación de Karasawa y Goddard (34).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los métodos de Monte Carlo, tal como el utilizado en este trabajo, han permitido realizar simulaciones de la adsorción de moléculas orgánicas de diversa naturaleza (alcanos normales y ramificados, benceno y alquilbencenos e hidrocarburos halogenados) en materiales zeolíticos, permitiendo calcular calores de adsorción, coeficientes de Henry e isotermas de adsorción (35). Para el caso del limoneno y dipentenos relacionados, la validación de los procedimientos computacionales utilizados no puede hacerse rigurosamente, debido a la carencia de datos experimentales de calores y geometrías de adsorción contra los cuales sea posible comparar los resultados de los cálculos. Cuando aplicamos los procedimientos de simulación descritos al cálculo de la energía de adsorción del benceno en la zeolita NaY, obtuvimos un valor de - 85 kJ/mol para el sitio de mínima energía, localizado en frente de la ventana SII a 0.28 nm del catión Na<sup>+1</sup>. Este resultado está cerca del valor de 90 kJ/mol calculado por Demontis et al. (16). Auerbach et al. (14) calcularon una energía de -75 kJ/mol y una distancia sodio-benceno de



Figura 2. Dipentenos utilizados como moléculas huésped en las zeolitas Y.

0.27 nm. Dzhigit y colaboradores (32) hallaron un valor experimental de -75 kJ/ mol para la adsorpción del benceno en la zeolita NaY. La localización calculada para el benceno concuerda con los resultados de difracción de neutrones por el método del polvo para el benceno en NaY a 4 K (33). El benceno se diferencia notablemente del limoneno en su simetría y en el número de confórmeros presentes. No hemos podido encontrar valores, ni experimentales ni teóricos, para las energías de adsorción de los sistemas aquí estudiados: actualmente estamos realizando estas mediciones por métodos cromatográficos (36). Conner y colaboradores reportaron valores de 71, 87 y 104 kJ/mol para los calores de adsorción del ciclohexano, el metilciclohexano y el etilciclohexano, respectivamente, en silicalita (37). Jänchen et al. reportaron valores de 47.3 y 45.0 kJ/mol para el n-hexano y el benceno, respectivamente, sobre zeolita Y desaluminada, a un nivel de cubrimiento de cero (38). Los valores que calculamos en este trabajo se hallan en el intervalo de valores reportados para estos sistemas



Figura 3. Adsorción no específica del limoneno en la supercavidad de la faujasita silícea.

análogos. Hallamos valores entre 63 y 76 kJ/mol para la energía de adsorción de las diferentes moléculas de prueba sobre la faujasita silícea. La tabla 1 contiene los valores calculados para las energías y las configuraciones de los sitios de adsorción del R-limoneno, el p-ment-1-eno, el p-ment-8-eno y el p-mentano en varias faujasitas.



**Figura 4**. Ubicación del p-mentano en una ventana de 12 miembros de la zeolita NaY.

En la descripción atomística utilizada en nuestros cálculos, la energía de adsorción resulta de contribuciones electrostáticas y de van der Waals para parejas de átomos. En el caso de la zeolita silícea, no existen cargas formales en la red zeolítica y la contribución electrostática a la energía de adsorción es pequeña, relacionada con la interacción entre los átomos de hidrógeno de las moléculas huésped y los oxígenos de la red zeolítica. El método de Monte Carlo produjo una colección de estructuras minimizadas muy cercanas en energía, pero con diferencias en la ubicación de la molécula huésped en la faujasita silícea. Las moléculas huésped se adsorbieron contra las paredes internas de la zeolita, sin mostrar preferencia por algún sitio particular (figura 3). En las estructu-

			Tipo de zeolita				
Molécula huésped	Sitio de adsorción	Interacción	FAU Silícea	NaY	Na Fe <sup>n</sup> Y	Na Fe <sup>111</sup> Y	Na Mn <sup>III</sup> Y
Limoneno	No-específica	V. der Waals	-52.67				
		Electrostática	-23.55				
		Total	-76.23				
	SII(endo)	V. der Waals		-62.96	-87.23	-71.88	-77.02
		Electrostática		-41.12	-55.31	-143.63	-118.74
		Total		-104.09	-142.54	-215.51	-195.76
	SII(exo)	V. der Waals		-58.07	-76.56	-90.83	-61.29
		Electrostática		-29.16	-81.75	-117.98	-127.94
		Total		-87.23	-158.32	-208.82	-189.24
p-ment-1-eno	No-específica	V. der Waals	-54.85				
		Electrostática	-11.46				
		Total	-66.31				
	SII(endo)	V. der Waals		-68.74	-71.83	-88.91	-75.89
		Electrostática		-34.18	-79.70	-135.60	-134.30
		Total		-102.92	-151.54	-224.51	-210.2
p-ment-8-eno	No-específica	V. der Waals	-50.62				
		Electrostática	-22.42				
		Total	-73.05				
	SII(exo)	V. der Waals		-69.11	-83.01	-86.65	-65.73
		Electrostática		-18.53	-82.55	-129.66	-146.18
		Total		-87.65	-165.56	-216.31	-211.91
p-mentano	No-específica	V. der Waals	-53.93				
		Electrostática	-9.99				
		Total	-63.93				
	Ventana de 12 anillos	V. der Waals		-73.34	-96.98	-96.98	-85.85
		Electrostática		-10.50	-19.28	-10.92	-26.69
		Total		-83.84	-116.27	-116.27	-112.54

Tabla 1. Energías de adsorción (kJ/mol) de dipentenos en faujasitas.

ras minimizadas, el plano del anillo de 6 miembros en las moléculas huésped fue paralelo al plano de la ventana zeolítica de 4 o 6 miembros más cercana; este arreglo geométrico permitió maximizar la interacción electrostática hidrógeno-oxígeno. Esta última interacción fue determinante de la ubicación de la molécula de p-mentano, una molécula sin insaturaciones, en las faujasitas. En la faujasita silícea, caracterizada por carecer de cargas formales en su estructura, se observó que esta molécula no encontró sitios de adsorción específicos; sin embargo, en las demás faujasitas estudiadas, las estructuras con menor energía contenían a la molécula de p-mentano en el plano de la ventana de 12 miembros de la supercaja (figura 4). Esto concuerda con una determinación de la localización del ciclohexano en la zeolita HY, utilizando el método de polvo en difracción de neutrones, realizada por Cheetham y colaboradores (18), quienes encontraron que aproximadamente la mitad de las moléculas adsorbidas se hallaban en la conformación de silla en la ventana de 12 miembros.

Los dipentenos insaturados se adsorbieron con preferencia sobre los sitios SII de la zeolita NaY, adoptando orientaciones en las que se minimizaba la distancia entre los carbonos sp<sup>2</sup> y el ion sodio (0,32 nm, figura 5). La orientación molecular en las faujasitas con otros cationes fue similar, pero la menor distancia entre el ion metálico y los carbonos sp<sup>2</sup> fue hasta 0.05 nm menor que en el caso de la zeolita NaY, debido a la mayor carga electrostática de los otros cationes metálicos.

El limoneno exhibió dos orientaciones diferentes en el sitio de adsorción, dependiendo de cuál de sus dos enlaces dobles



**Figura 5.** Ubicación del p-ment-l-eno (imagen superior) y del p-ment-8-eno (imagen inferior) en las estructuras de mínima energía en la zeolita NaY. En ambos casos, los carbonos insaturados están a una distancia menor que 3.5 Angstroms de un ion Na<sup>+</sup>.

estuviera más cerca del catión en SII. En la tabla 1 estas dos configuraciones se representan como SII(endo) y SII(exo), en referencia a la asociación del doble enlace endocíclico o exocíclico con el catión en SII, respectivamente (figura 6). Las dimensiones moleculares del limoneno no permiten una orientación en la que ambos dobles enlaces estén simultáneamente a una distancia menor que 0.35 nm de un sitio SII. En varias estructuras que correspondían a mínimos locales, el eje principal de la molécula de limoneno se hallaba paralelo a una de las líneas que unen dos sitios SII de la misma supercaja. La energía total de estas estructuras fue mayor que la de las configuraciones SII(endo) y SII(exo). La figura 6 ilustra los arreglos de mínima energía que se hallaron en los cálculos para la adsorción del limoneno en la faujasita silícea, en NaY y en NaFe<sup>III</sup>Y. Las configuraciones SII(endo) y SII(exo) que se muestran en esta figura corresponden a una familia de arreglos en los que se mantiene la proximidad entre el catión en SII y los carbonos sp<sup>2</sup>, pero el resto de la molécula asume varias orienta-



Figura 6. Posición del R-limoneno en las estructuras de menor energía en las zeolitas NaY (imagen superior) y NaFeY (imagen inferior). Distancias en Angstroms.

ciones. En todos los casos SII(endo), el plano del anillo del diterpeno y el de la ventana de 6 miembros de la faujasita fueron casi paralelos, y el extremo isopropílico del limoneno estuvo dirigido hacia una ventana de 12 miembros vecina. En todos los casos SII(exo), el plano del anillo del diterpeno estuvo inclinado, con relación al plano de la ventana de 4 miembros del prisma hexagonal que une dos sodalitas. En ambos tipos de configuración de mínima energía, la distancia oxígeno-hidrógeno tuvo valores mayores de 0.25 nm. La importancia de las atracciones H - O, en las interacciones zeolita-molécula huésped, fue confirmada recientemente por mediciones de los perfiles de transferencia de polarización en un estudio de RMN de doble resonancia de hidrofluorocarburos en zeolitas NaX y NaY (39).

### CONCLUSIONES

El método de cálculo seguido mostró que el limoneno y los dipentenos insaturados relacionados se adsorben en la vecindad de los sitios SII de la zeolita NaY con energías entre -83 y -104 kJ/mol. Cuando aumenta la carga o reduce el tamaño del catión, aumenta la energía de adsorción. La orientación global de la molécula en el sitio de adsorción estuvo determinada, principalmente, por las interacciones entre el catión zeolítico y los carbonos sp2 de la molécula. En la faujasita silícea, la adsorción de las moléculas estudiadas fue no-específica. Las moléculas sin insaturaciones se adsorbieron en la zeolita Y en la ventana que conecta dos supercavidades.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de COLCIENCIAS, proyecto 1102-05-115-95.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Combariza, M. Y.; Blanco, C.; Stashenko, E. E.; Shibamoto, T. (1994). Limonene concentration in lemon (*Citrus volkameriana*) peel oil as a function of ripeness. J. High. Resol. Chromatogr. 17 643.
- Blanco, C.; Stashenko, E. E.; Combariza, Y.; Martínez, J. R. (1995). Comparative study of Colombian citrus oils by high resolution gas chromatography and gas chromatographymass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 697 501.
- Savitz S.; Siperstein, F. R.; Huber, R.; Tieri, S. M.; Gorte, R. J.; Myers, A. L.; Grey, C. P.; Corbin, D. R. (1999). Adsorption of hydrofluorocarbons HFC-134 and HFC-134a on X and Y zeolites: effect of ion-exchange on selectivity and heat of adsorption. J. Phys. Chem. B. 103 (39) 8283.
- Ciraolo, M. F.; Hanson, J. C.; Norby, P.; Grey, C. P. (2001). An in-situ X-ray powder diffraction study of the adsorption of hydrofluorocarbons in zeolites. *J. Phys. Chem. B.* 105 (13) 2604.
- Grey, C. P. (1999). A Raman spectroscopy study of the separation of hydrofluorocarbons using zeolites. J. Phys. Chem. B. 103 (3) 431.

- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (1999). Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press: Londres.
- Yashonath, S.; Thomas, J. M.; Nowak, A. K.; Cheetham, A. K. (1988). The siting, energetics and mobility of saturated hydrocarbons inside zeolitic cages: methane in zeolite Y. *Nature* 331 601.
- Cohen De Lara, E.; Khan, R.; Goulay, A. M. (1989). Molecular dynamics by numerical simulation in zeolites: methane in NaA. J. Chem. Phys. 90 7482.
- 9. Hufton, J. R. (1991). Analysis of the adsorption of methane in silicalite by a simplified molecular dynamics simulation. J. Phys. Chem. 95 8836.
- Nicholas, J. B.; Trouw, F. R.; Mertz, J. E.; Iton, L. E.; Hopfinger, J. (1993). Molecular dynamics simulation of propane and methane in silicalite. J. Phys. Chem. 97 4149.
- 11. Smit, B.; Siepmann, J. I. (1994). Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites. J. Phys. Chem. **98** 8442.
- Denayer, J. F; Baron, G. V.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. (1998). Chromatographic study of adsorption of n-alkanes on zeolites at high temperatures. *J. Phys. Chem. B.* 102 3077.
- Henson, N. J.; Cheetham, A. K. (1995). Absorbed molecules in microporous hosts-computational aspects. J. Inclusion Phenomena and

Molecular Recognition in Chemistry **21** 137.

- Auerbach, S. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Metiu, H. I. (1995). Transport theory for cationic zeolites: diffusion of benzene in Na-Y. J. Phys. Chem. 99 10600.
- Schrimpf, G.; Tavitian B.; Espinat, D. (1995). Computer simulation of the structure, energetics, and diffusion properties of p-xylene in zeolite Na-Y. J. Phys. Chem. 99 10932.
- Demontis, P.; Yashonath, S.; M. Klein (1989). Localization and mobility of benzene in Na-Y zeolite by molecular dynamics calculation. J. Phys. Chem. 93 5016.
- Fuess, H.; Klein, H.; Kirschhock, C. (1994). Adsorption and diffusion of aromatic hydrocarbons in zeolite Y by molecular mechanics calculation and X-ray powder diffraction. J. Phys. Chem. 98 12345.
- Vitale, G.; Mellot, C. F.; Cheetham, A. K. (1997). Localization of adsorbed cyclohexane in the acid formic of zeolite Y. A powder neutron diffraction and computational study. J. Phys. Chem. B. 101 9886.
- Santos, J. C.; Blanco, C.; Puertas, M. A.; Stashenko, E.; Páez, E.; Martínez, J. R. (2002). Oxidation of limonene catalyzed by schiff basecomplexes encapsulated in zeolite Y. *J. Mol. Catal. A*, remitido para publicación.
- 20. Teixeira M. De F.; Antunes, O. A. C. (1996). Oxidation of limonene ca-

talyzed by  $Mn^{III}$ (salen)Cl.H<sub>2</sub>O. *Cat. Lett.* **38** 133.

- Heinrichs, C.; Hölderich, W. F. (1999). Novel zeolitic hosts for "ship-in-a-bottle" catalysts. *Cat. Lett.* 58 75.
- Cheetham, A. K.; Day, P. (1992). Solid State Chemistry Compounds. Oxford University Press: Oxford, p. 234.
- 23. Biosym Technologies. (1997). 9685 Scranton Road, CA 92121-2777.
- 24. Rubio, J. R.; Soria, J.; Cano, F. H. (1980). Influence of the dehydration pretreatment on the cation location in NaY zeolite. *J. Colloid Interf. Sci.* 73 312.
- Sun, H.; Mumby, S.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. (1994). An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates. J. Amer. Chem. Soc. 116 2978.
- Maple, J. A.; Hwang, M. J.; Stockfish, T. P.; Dinur, U.; Waldman, M.; Ewing, C. S.; Hagler, A. T. (1994). Derivation of class II force fields. I. Methodology and quantum force field for the alkyl functional group and alkane molecules. J. Comput. Chem. 15 162.
- Sun, H. (1994). Force fields for computations of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters. *J. Comp. Chem.* 15 752.
- Pearce, J. R.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. (1979). Effects of dehydration and X ray irradiation on

the structure of MnNaY zeolite. J.C.S. Faraday Trans. 1 75 898.

- Pearce, J. R.; Mortier, W. J; Uytterhoeven, J. B.; Lundsford, J. H. (1981). Crystallographic study of the distribution of cations in Y-type zeolites containing Fe<sup>+2</sup> and Fe<sup>+3</sup>. J.C.S. Faraday Trans. 1 77 937.
- Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy E. F.; Stewart, J. P. (1985). AM1: A general purpose quantum mechanical molecular model. J. Amer. Chem. Soc. 107 3902.
- Hill, J. R.; Sauer, J. (1995). Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 2. Aluminosilicates. *J. Phys. Chem.* 99 9536.
- 32. Dzhigit, O. M.; Kiselev, A. V.; Rachmanova, T. A. (1984). Henry's constants, isotherms and heats of adsorption of some hydrocarbons in zeolites of faujasite type with different content of sodium cations. *Zeolites* 4 389.
- Fitch, A. N.; Jobic, H.; Renouprez, A. (1986). Localization of benzene in Sodium-Y zeolite by powder neutron diffraction. J. Phys. Chem. 90 1311.
- 34. Karasawa, N.; Goddard, W. A. (1989). Acceleration of convergence

for lattice sums. J. Phys. Chem. 93 7320.

- Fuchs, A.; Cheetham, A. K. (2001). Adsorption of guest molecules in zeolitic materials: computational aspects. J. Phys. Chem. B. 105 (31) 7375.
- Habgood, H. W. (1964). Adsorptive and gas chromatographic properties of various cationic forms of zeolite X. Can. J. Chem. 42 2340.
- Magalhaes, F. D.; Laurence, R. L.; Conner, W. C. (1998). Diffusion of cyclohexane and alkylcyclohexanes in silicalite. *J. Phys. Chem.* 102 2317.
- 38. J. Jänchen, H. S.; Uytterhoeven, L.; Mortier, W. J. (1996). Influence of the framework density and the effective electronegativity of silica and aluminophosphate molecular sieves on the heat of adsorption of nonpolar molecules. J. Phys. Chem. 100 12489.
- Lim, K. H.; Jousse, F.; Auerbach, S. M.; Grey, C. P. (2001). Double resonance NMR and molecular simulations of hydrofluorocarbon binding on faujasite zeolites NaX and NaY: the importance of hydrogen bonding in controlling adsorption geometries. J. Phys. Chem. B 105 (41) 9918.