

## **Vulcanização com sulfenamidas e composto modelo – Uma interpretação através da modelagem molecular**

## **Vulcanization with sulfenamides and model compound - An interpretation through molecular modeling**

DOI:10.34117/bjdv7n12-283

Recebimento dos originais: 12/11/2021

Aceitação para publicação: 01/12/2021

**Helson Moreira da Costa**

IPRJ / UERJ e UNESA, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: hmcosta@iprj.uerj.br

**Valéria Dutra Ramos**

UNESA, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: valeria.ramos@estacio.br

### **RESUMO**

O desempenho de aceleradores do tipo sulfenamidas foi avaliado quanto à vulcanização da borracha natural (NR) utilizando o composto modelo 2,3-dimetilbut-2-eno (TME). Dados teóricos, gerados através da modelagem das espécies químicas e suas reações no processo, foram confrontados com dados experimentais referentes a cura da borracha natural. Embora exista uma complexidade nas reações envolvidas na vulcanização, o efeito da basicidade e do impedimento estérico presentes nas estruturas das sulfenamidas puderam ser satisfatoriamente correlacionados com o desempenho experimental na vulcanização quanto ao tempo de pré-cura e a taxa de cura. No entanto, foi verificado que a análise teórica pautada em dados termodinâmicos e de equilíbrio químico deve ser vista com cautela.

**Palavras-chaves:** Vulcanização; Modelagem Molecular; Sulfenamidas.

### **ABSTRACT**

The performance of sulfenamide-type accelerators was evaluated for the natural rubber (NR) vulcanization using model compound 2,3-dimethylbut-2-ene (TME). Theoretical data, generated by modeling of the chemical species and their reactions in the process, were confronted with experimental data referring to natural rubber curing. Although there is a complexity in the reactions involved in vulcanization, the effect of basicity and steric hindrance present in the sulfenamide structures could be satisfactorily correlated with the experimental performance in vulcanization in terms of scorch time and cure rate. However, it was found that theoretical analysis based on thermodynamic and chemical equilibrium data should be viewed with caution.

**Keywords:** Vulcanization; Molecular Modeling; Sulfenamides.

## 1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas de composições elastoméricas são grandemente influenciadas pelo tipo de borracha, escolha do sistema de cura e as condições do processo. No caso de composições de borracha com um sistema de cura baseado em enxofre e acelerador, a quantidade relativa desses ingredientes na formulação irá definir o tipo e a densidade das ligações cruzadas geradas no processo de cura, com importantes consequências nas propriedades do material vulcanizado. O processo preciso de interação do acelerador e enxofre durante a vulcanização ainda não foi completamente elucidado e vários complexos com o acelerador são formados durante o tempo de indução ou pré-cura; no caso das sulfenamidas, se observa um longo tempo de pré-cura, quando comparado ao verificado com outros aceleradores comerciais (MARZOCCA e MANSILLA, 2007; RONG et al., 2013).

Tiazóis e seus derivados sulfenamidas estão entre os aceleradores de mais elevada importância econômica e, de acordo com CRAINE e RABAN (1989), as sulfenamidas são compostos que contêm uma ligação entre o nitrogênio trivalente e o enxofre divalente. São derivadas formalmente dos ácidos sulfênicos,  $\text{RSOH}$ , assim como as sulfinamidas são derivadas dos ácidos sulfínicos,  $\text{RSO}_2\text{H}$ , e as sulfonamidas são derivadas dos ácidos sulfônicos,  $\text{RSO}_3\text{H}$ . As sulfenamidas têm mantido interesse da comunidade química ao longo dos anos em função das aplicações industriais, a utilidade como reagentes de síntese, e as interessantes propriedades stereoquímicas. Na indústria da borracha, as benzotiazol sulfenamidas são bem conhecidas pela excepcional segurança conferida ao processamento, assim como pela notável atividade como aceleradores, o que permite a obtenção de vulcanizados com propriedades físicas superiores. Diversas sulfenamidas são disponíveis comercialmente, derivadas de diferentes aminas e conferindo diferentes tempos de pré-cura e taxas de reticulação (MORTON, 1999).

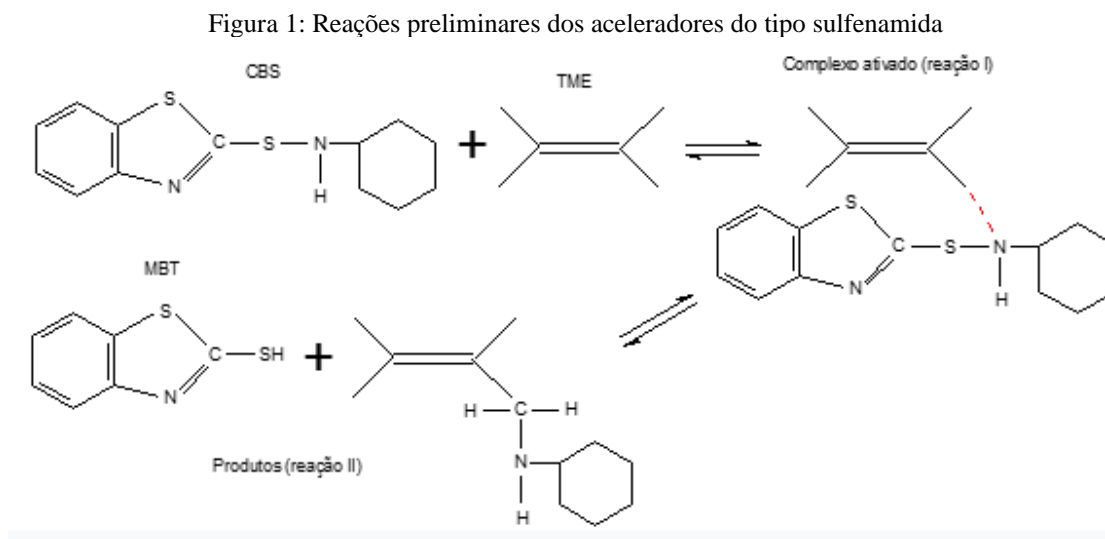
Recentemente, a modelagem molecular foi empregada no estudo da vulcanização da borracha natural (NR) e da borracha do copolímero de estireno-butadieno (SBR) com óleos vegetais (DA COSTA et al., 2021). Da mesma forma, a modelagem molecular também se mostrou útil na análise da vulcanização com aceleradores do tipo sulfenamidas (DA COSTA e RAMOS, 2021). Os resultados teóricos quando comparados aos resultados experimentais mostraram a validade da ferramenta na investigação do processo de reticulação. Assim sendo, no presente estudo, o objetivo é elucidar, amparado na literatura, o desempenho de aceleradores sulfenamidas na vulcanização de NR utilizando

o composto modelo 2,3-dimetilbut-2-eno (TME). A simulação foi conduzida com o uso do método semiempírico AM1 para a modelagem molecular.

## 2 EXPERIMENTAL

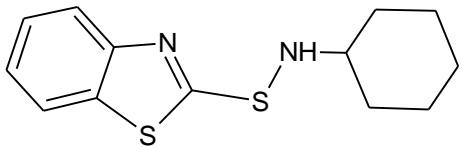
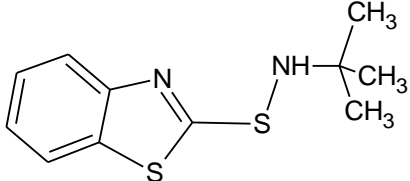
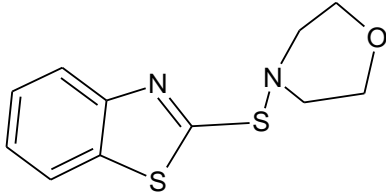
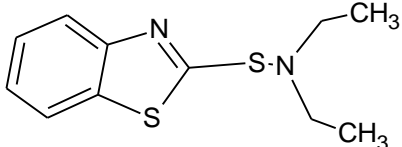
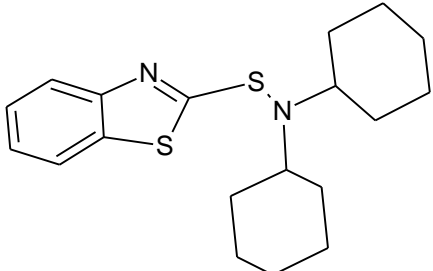
A fim de se obter a análise conformacional das moléculas e o estado de mínima energia, o programa HyperChem 7.0™<sup>®</sup> foi utilizado. As diretrizes escolhidas para a modelagem molecular foram: método semiempírico AM1; carga total igual a 0 e multiplicidade de spin igual a 1; pareamento de spin pelo método UHF; limite de convergência de  $10^{-4}$  e 1.000 ciclos para o limite de interações. Além disso, o algoritmo de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) foi escolhido para as interações com um RMS de  $10^{-3}$  kcal/Å.mol.

Após a análise conformacional e a minimização da energia da molécula, diferentes parâmetros moleculares foram estimados como, por exemplo, área, volume, polarizabilidade, coeficiente de partição (log P) e outros, conforme descrito em DOS SANTOS et al. (2014). Dados termodinâmicos como, por exemplo, a entalpia-padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ), a entropia-padrão de formação ( $\Delta S_f^\circ$ ) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ), em 298 K, e de equilíbrio químico também foram estimados e considerados na análise das reações químicas. As reações consideradas para a modelagem estão representadas na Figura 1, o acelerador CBS foi tomado por referência e o mecanismo reacional baseou-se no trabalho de HEIDEMAN et al. (2004) e BORETTI e WOOLARD (2006).



As reações da Figura 1 foram modeladas em 408 K para que os dados experimentais de MORITA e YOUNG (1963) pudessem ser confrontados com as estimativas teóricas da modelagem molecular. Enquanto a reação I corresponde a formação do complexo ativado, ou seja, ao estado de transição; a reação II corresponde a geração dos produtos formados nos estágios iniciais da vulcanização. As sulfenamidas investigadas são apresentadas na Tabela 1, assim como as estruturas químicas e as abreviações das espécies.

Tabela 1: Aceleradores do tipo sulfenamidas

Estrutura química	Nomenclatura da espécie	Abbreviation
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]ciclohexanamina	CBS
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]-2-metilpropan-2-amina	TBBS
	2-[(morfolin-4-il)sulfanil]-1,3-benzotiazol	MOR
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]- <i>N</i> -etiletanamina	DEBS
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]- <i>N</i> -ciclohexilciclohexanamina	DCBS

As Equações 1 a 4 foram utilizadas para que os dados termodinâmicos e de equilíbrio das reações pudessem ser estimados em 408 K levando-se em consideração a dependência da capacidade calorífica em pressão constante,  $C_p$ , com a temperatura. Os valores de  $C_p$  foram estimados e, posteriormente, ajustados através de um polinômio de

segundo grau no intervalo de  $T_i = 298 \text{ K}$  a  $T_f = 408 \text{ K}$ . A constante dos gases ideais,  $R$ , foi usada, em termos de energia, sendo equivalente a  $1,987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$$H(T_f) = H(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad \text{Equação 1}$$

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad \text{Equação 2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Equação 3}$$

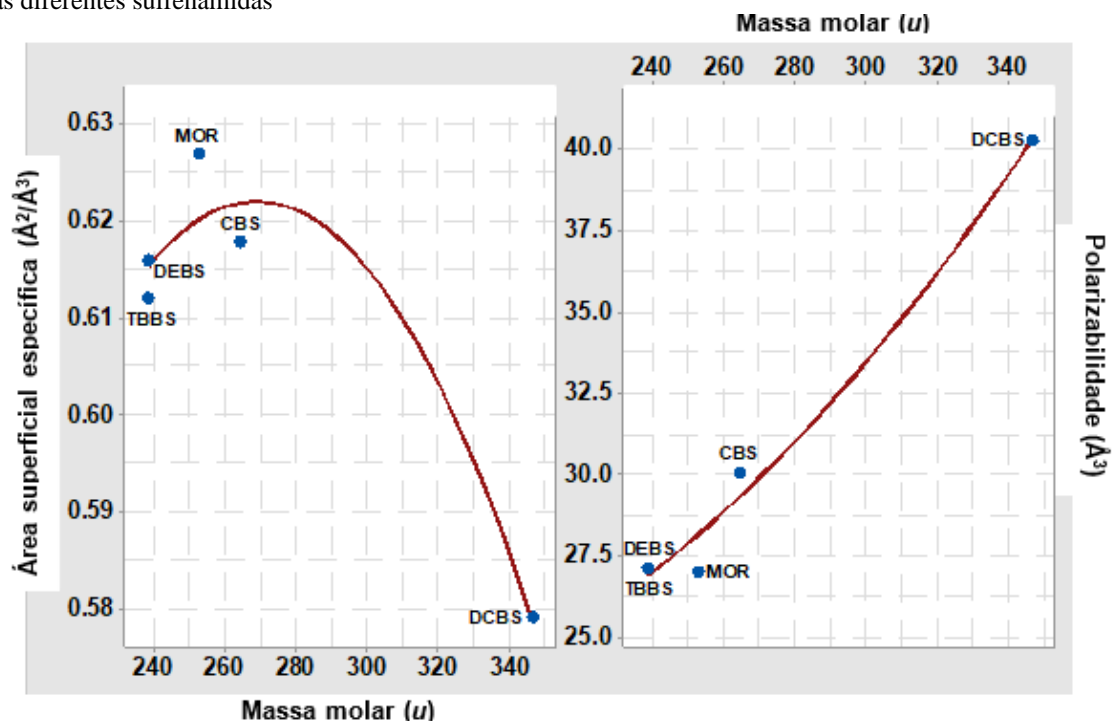
$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad \text{Equação 4}$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### PARÂMETROS MOLECULARES E TERMODINÂMICOS DAS SULFENAMIDAS

Na Figura 1 são apresentados os dados teóricos, após a modelagem molecular, para a área superficial específica e a polarizabilidade das moléculas em função da massa molar.

Figura 1: Relações entre a área específica e a massa molar e entre a polarizabilidade e a massa molar para as diferentes sulfenamidas



A área superficial específica ( $A_{\text{seps}}$ ) mantém correlação direta com propriedades físicas fundamentais como o tamanho de partículas, a energia de superfície e a uniformidade/porosidade do material. Embora os valores na Figura 1 sejam o resultado hipotético da razão simples entre a área e o volume das moléculas estudadas, tal

propriedade pode influenciar significativamente o desempenho e a processabilidade dos aceleradores orgânicos. Assim, o que a Figura 1 ressalta é que há um aumento parabólico do parâmetro com o aumento da massa molar, sendo o máximo atingido para o acelerador MOR, o qual possui, aproximadamente,  $0,627 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ . Por sua vez, o acelerador DCBS, embora disponha de elevada massa molar, é o que apresenta a menor  $A_{\text{seps}}$ . Considerando os aspectos que influenciam a cinética química (dinâmica química), ATKINS et al. (2018) citam que para as reações heterogêneas, aquelas em que os reagentes estão em fases separadas, a velocidade depende da área de contato existente entre as fases. Por consequência, restrito aos valores de  $A_{\text{seps}}$ , o acelerador MOR poderia ser considerado o mais vantajoso; ao passo que os demais, TBBS, DEBS e CBS, seriam similares mantendo a faixa de  $0,612$  a  $0,618 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ .

SHRIVER e ATKINS (2003) definem a polarizabilidade ( $\alpha$ ) de um átomo como a sua habilidade de ser distorcido por um campo elétrico (tal como aquele do íon vizinho). Um átomo ou íon (mais geralmente, um ânion) é altamente polarizável se sua distribuição eletrônica pode ser prontamente distorcida. A polarizabilidade é alta se a separação dos orbitais de fronteira for pequena e a polarizabilidade será baixa se a separação dos orbitais de fronteira for grande. Por sua vez, CHANG e GOLDSBY (2013) descrevem que, geralmente, quanto maior for o número de elétrons e mais difusa for a nuvem eletrônica do átomo ou molécula, maior é a sua polarizabilidade.

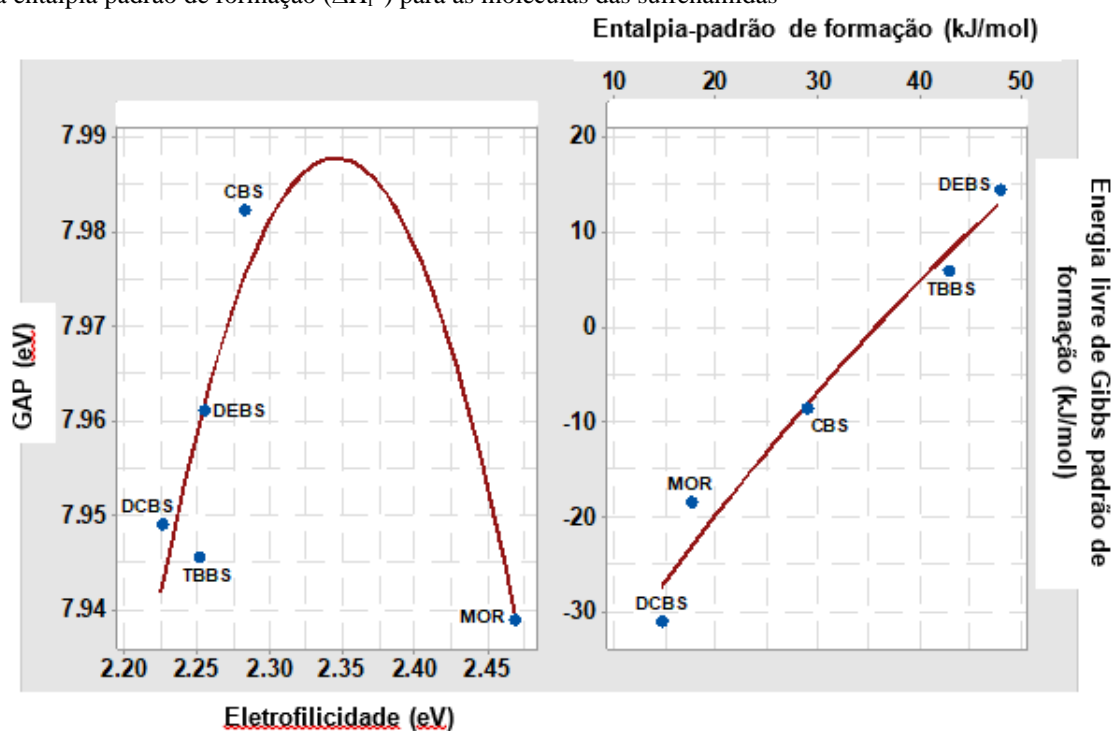
Na Figura 1 é encontrada uma relação aproximadamente linear entre a massa molar e a polarizabilidade. Desta maneira, a espécie DCBS, que possui substituintes iguais e volumosos ligados ao N do fragmento amina, conforme estrutura vista na Tabela 1, é aquela com maior massa molar e com maior capacidade de espalhar a nuvem eletrônica em um volume apreciável ( $988 \text{ \AA}^3$ ), de modo que os elétrons são menos atraídos pelos núcleos. Assim sendo, DCBS exibe uma polarizabilidade aproximada de  $40 \text{ \AA}^3$ , o que representa um valor 34,1% e 48,4% superior, por exemplo, à polarizabilidade do CBS e TBBS, respectivamente.

Na Figura 2 são exibidos dois gráficos. O gráfico à esquerda relaciona o GAP e a eletrofilicidade das espécies; enquanto, o gráfico à direita relaciona a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) e a entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ).

Os orbitais moleculares que são tipicamente de maior interesse para as reações são o **orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO)** e o **orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO)**, conhecidos de maneira coletiva como **orbitais**

**de fronteira**, porque situam-se na fronteira entre o orbital ocupado e não ocupado. As energias do HOMO e do LUMO têm sido usadas há algumas décadas como índices de reatividade química e são comumente correlacionadas com outros índices, tais como: afinidade eletrônica e potencial de ionização. A diferença entre as energias dos orbitais HOMO-LUMO é chamada de GAP, sendo um importante indicador de estabilidade molecular. Moléculas com baixo valor de GAP são reativas, enquanto moléculas com alto valor de GAP indicam alta estabilidade da molécula, logo apresentam baixa reatividade nas reações (LOBATO et al., 2012; HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et al., 2014).

Figura 2: Relações entre o GAP e a eletrofilicidade e a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) e a entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) para as moléculas das sulfenamidas



A interpretação da eletrofilicidade pode ser conduzida através da teoria ácido-base, a qual foi ampliada consideravelmente por G. N. Lewis em 1923. Lewis propôs que **os ácidos fossem definidos como receptores de par de elétrons e as bases fossem definidas como doadores de par de elétrons**. Os eletrófilos são moléculas ou íons que podem receber um par de elétrons, ou seja, são ácidos de Lewis. Os nucleófilos são moléculas ou íons que podem fornecer um par de elétrons, isto é, bases de Lewis. Qualquer reação de um eletrófilo envolve também um nucleófilo (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

Consequentemente, mediante a Figura 2, pode-se afirmar que as espécies MOR, DCBS e TBBS são sulfenamidas de maior reatividade para a vulcanização dos elastômeros, pois exibem os menores GAP'S. Porém, enquanto DCBS e TBBS exibem os caracteres mais básicos, MOR demonstra uma natureza eletrofílica cerca de 11% superior ao DCBS e 10% superior ao TBBS. O acelerador CBS mostra um comportamento intermediário dentre os investigados com uma natureza ácido-base entre os extremos DCBS e MOR. Todavia, CBS possui o mais alto GAP, o que indica uma estabilidade da molécula em seu potencial uso no processo de reticulação.

Quanto aos dados termodinâmicos, a Figura 2 apresenta as sulfenamidas possuindo entalpias padrões de formação ( $\Delta H^{\circ}_f$ ) positivas, ou seja, processos endotérmicos, e na faixa de 10 kcal/mol a 50 kcal/mol. A molécula de DCBS é a que demanda a menor quantidade de calor necessária para a formação (+14,6 kcal/mol), ao passo que, no outro extremo, a espécie DEBS exige +47,9 kcal/mol para a sua constituição. Com relação à energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G^{\circ}_f$ ), os valores variam de -31,0 kcal/mol, para o DCBS, até +14,3 kcal/mol, para o DEBS.

A energia livre de Gibbs padrão de formação de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão. Se  $\Delta G^{\circ}_f < 0$  em certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a formar o composto nesta temperatura. Dizemos que o composto é “mais estável” nas condições padrão do que seus elementos. Se  $\Delta G^{\circ}_f > 0$ , a energia livre do composto é maior do que a de seus elementos e o composto tende espontaneamente a se decompor nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são “mais estáveis” do que o composto puro (ATKINS *et al.*, 2018). Portanto, do ponto de vista termodinâmico, os valores de  $\Delta G^{\circ}_f$  indicam que a espécie menos estável é a molécula de DEBS, enquanto DCBS é a molécula com maior estabilidade.

### ANÁLISE CONFORMACIONAL DAS SULFENAMIDAS

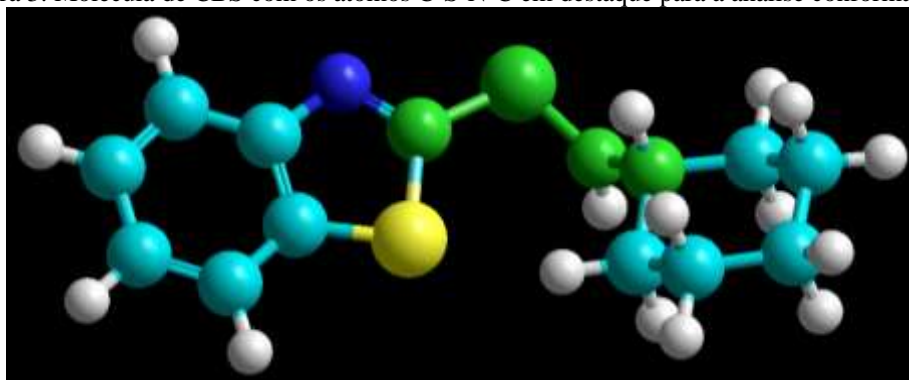
Os grupos ligados apenas por ligações sigma ( $\sigma$ ), ou seja, por uma ligação simples, podem sofrer rotação em torno daquela ligação, um em relação ao outro. Os arranjos moleculares temporários que resultam da rotação de grupos em torno de ligações simples são denominados *conformações* de uma molécula. Cada estrutura possível é chamada de **confômero**. Uma análise das variações de energia associadas com uma molécula



sofrendo rotação em torno das ligações simples é chamada de **análise conformacional** (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

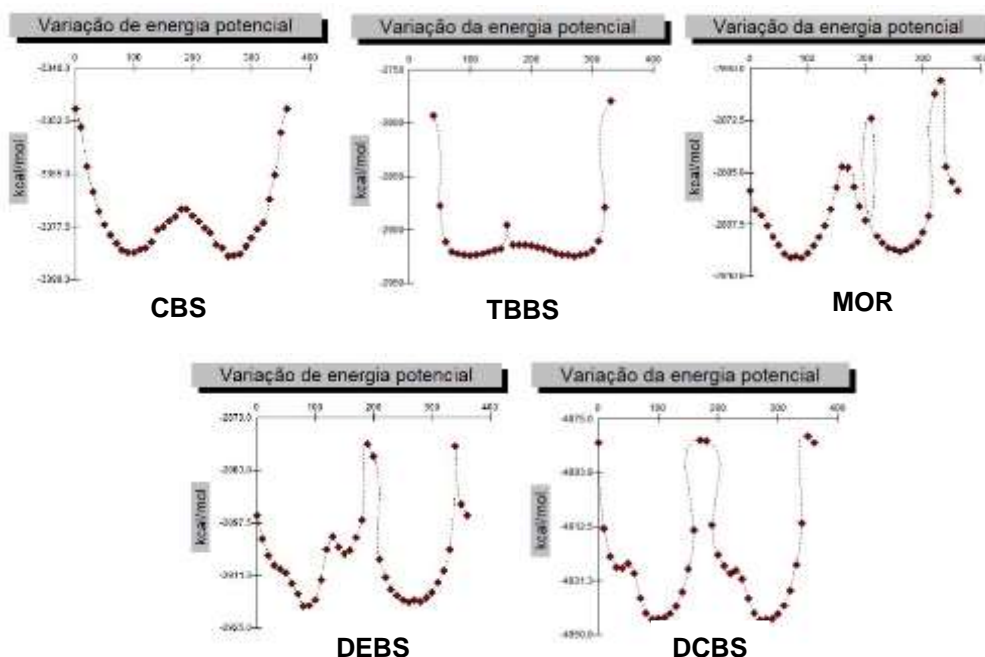
Na Figura 3 é representada a molécula de CBS e os átomos em destaque que compõem o diedro C-S-N-C. O diedro foi investigado mediante o programa HyperChem 7.0™® para que a variação de energia potencial que acompanha a rotação dos grupos em torno da ligação S-N-C pudesse ser acompanhada. As demais sulfenamidas foram investigadas de forma análoga. Os ângulos escolhidos de rotação foram de 0° a 360° em intervalos de 10°. Os dados de energia potencial das diferentes espécies estão ilustrados na Figura 4.

Figura 3: Molécula de CBS com os átomos C-S-N-C em destaque para a análise conformacional



Os átomos e moléculas possuem energia potencial – geralmente chamada de energia química – que pode ser liberada como calor quando eles reagem. Uma vez que o calor está associado com o movimento molecular, essa liberação de calor resulta de uma variação de energia potencial para energia cinética. Em paralelo, a conformação mais estável é a conformação de mais baixa energia. Em cálculos de mecânica quântica com a molécula de etano foi demonstrado que a conformação mais estável permite uma superposição favorável entre os orbitais ligantes sigma ( $\sigma$ ) das ligações C-H em um carbono e os orbitais antiligantes sigma ( $\sigma^*$ ) vazios no carbono adjacente. Desta forma, na conformação alternada do etano, os elétrons de um determinado orbital ligante da ligação C-H em um carbono podem ser compartilhados com um orbital  $\sigma^*$  vazio no carbono adjacente. Esse fenômeno de deslocalização de elétrons (através da superposição de orbitais) de um orbital ligante preenchido com um orbital adjacente vazio é chamado de *hiperconjugação*, o que gera um efeito de estabilização geral (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

Figura 4: Variação da energia potencial das moléculas das sulfenamidas conforme a rotação da ligação S-N-C no diedro C-S-N-C



Através da Figura 4 pode ser observado como o tipo e tamanho dos substituintes  $R_1$  e  $R_2$  do fragmento amina ( $Bz-S-NR_1R_2$ , onde Bz é o radical derivado do 1,3-benzotiazol e  $R_1$  e  $R_2$  são radicais orgânicos ou H) afetam a energia potencial ( $E_{pot}$ ) da molécula conforme a orientação espacial vai se modificando. A molécula de TBBS é a que apresenta a variação menos significativa de  $E_{pot}$  em função dos ângulos de rotação na faixa de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , com um  $E_{pot} = -2.925$  kcal/mol alcançada na conformação mais estável. Em paralelo, na espécie DEBS, onde há a presença de dois grupamentos substituintes etila, a variação de  $E_{pot}$  é mais expressiva com vales e picos conforme a disposição espacial dos grupamentos, ainda que  $E_{pot}$  seja  $-2.920$  kcal/mol, ou seja, bastante próxima ao valor do TBBS.

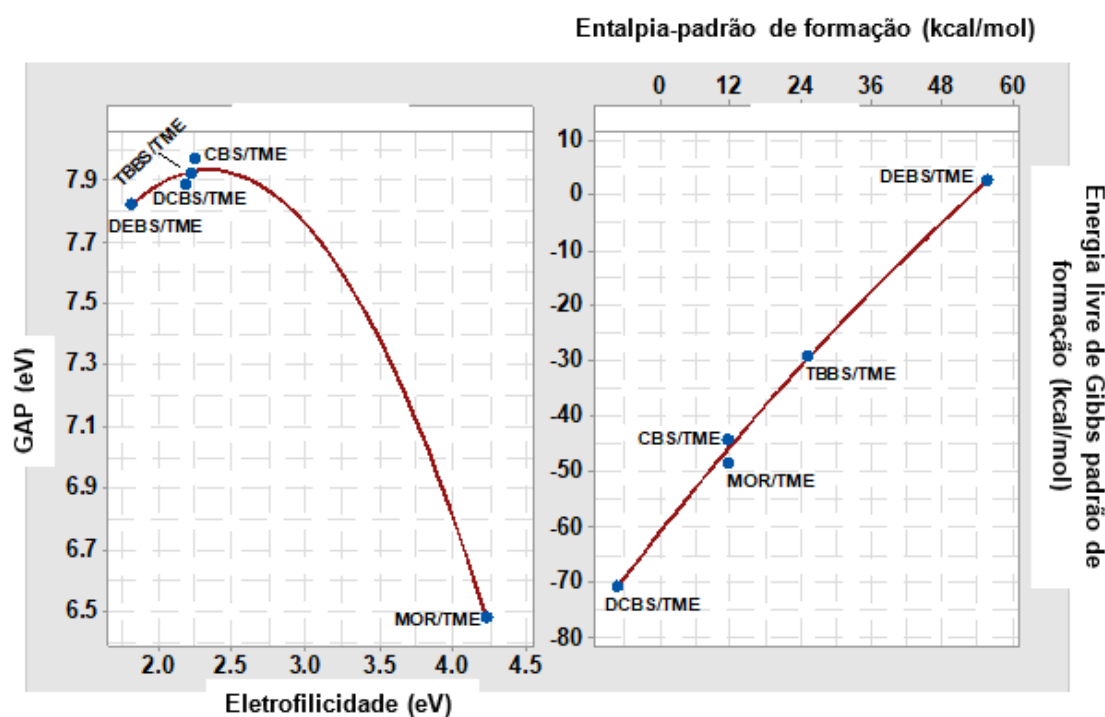
Para as sulfenamidas com substituintes na forma de radicais cíclicos como o CBS ( $R_1 = H$  e  $R_2 =$  ciclohexil) e o DCBS ( $R_1 =$  ciclohexil e  $R_2 =$  ciclohexil), o volume dos substituintes afeta de sobremaneira os gráficos de  $E_{pot}$  versus ângulo de rotação. No caso do DCBS, a conformação mais estável é atingida para uma  $E_{pot}$  equivalente a  $-4945$  kcal/mol, aproximadamente. Tal valor é cerca de 46% maior, em módulo, ao da espécie CBS e 69% superior ao do TBBS, as sulfenamidas comerciais mais comuns. Embora a molécula de MOR apresente o heteroátomo de O em meio a cadeia cíclica de carbono, conforme a estrutura desenhada na Tabela 1, com consequentes efeitos no gráfico de  $E_{pot}$

da Figura 4, a conformação mais estável é alcançada com um valor de energia potencial quase 41% inferior ao valor estimado para a molécula de DCBS.

*PARÂMETROS MOLECULARES, TERMODINÂMICOS E ANÁLISE CONFORMACIONAL DOS COMPLEXOS ATIVADOS FORMADOS ENTRE O COMPOSTO MODELO, TME, E A MOLÉCULA DE SULFENAMIDA*

Os complexos ativados hipoteticamente formados pela reação I, conforme exemplificado na Figura 1, foram modelados. Na Figura 5 são expostas as relações entre o GAP e a eletrofilicidade e a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) e a entalpia-padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ).

Figura 5: Relações GAP versus eletrofilicidade e energia livre de Gibbs padrão de formação versus entalpia padrão de formação para os complexos ativados entre o composto modelo TME e as diferentes sulfenamidas



Por intermédio da Figura 5 é facilmente verificável que os complexos ativados entre o composto modelo TME e as sulfenamidas CBS, TBBS, DCBS e DEBS dispõem de valores de GAP em um faixa muito próxima, oscilando de 7,82 a 7,97 eV, o que implica em uma diferença percentual máxima de cerca de 1,93% entre o CBS e o DEBS. Teoricamente, tais espécies intermediárias devem exibir reatividades similares. Em contrapartida, o complexo MOR/TME apresenta o mais baixo valor de GAP, aproximadamente, 6,48 eV; em outras palavras, o complexo ativado da sulfenamida em

questão é o que mostra a maior reatividade para o prosseguimento da reação de vulcanização. Com relação à eletrofilicidade, o mesmo padrão de comportamento verificado no caso do GAP é seguido, ou seja, os complexos ativados das espécies CBS, TBBS, DCBS e DEBS concentram-se no extremo inferior da escala, em valores de 1,80 eV a 2,24 eV. Por sua vez, o complexo ativado MOR/TME destaca-se dos demais, pois possui uma eletrofilicidade aproximada de 4,23 eV; ou seja, a espécie TME/MOR dispõe de um caráter ácido pronunciado, o qual é, por exemplo, 134% superior ao caráter ácido do complexo DEBS/TME.

A análise dos dados termodinâmicos nas condições-padrão (298 K, 1 bar) expostos Figura 5 revela que os complexos ativados variam em valores de  $\Delta H_f^\circ$  de -7,0 kcal/mol até + 56 kcal/mol, onde tais extremos da escala correspondem ao DCBS/TME e ao DEBS/TME, respectivamente. Quanto a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ), a modelagem molecular revela que os complexos exibem valores negativos de  $\Delta G_f^\circ$ , à exceção da espécie DEBS/TME com +2,4 kcal/mol. Seguindo o postulado em ATKINS *et al.* (2018), uma ordem decrescente de estabilidade dos complexos ativados, baseada nos valores de  $\Delta G_f^\circ$ , poderia ser definida: DCBS/TME > MOR/TME > CBS/TME > TBBS/TME > DEBS/TME.

A análise conformacional dos complexos ativados para as diferentes sulfenamidas e o TME foi implementada com o ângulo do diedro H-NSC variando de 0° a 360°, em intervalos de 10° (Figura 6). As diferenças entre as energias potenciais das moléculas individuais e seus respectivos complexos também foram estimadas. Na Figura 7, os gráficos de  $E_{pot}$  versus o ângulo do diedro, assim como o gráfico  $E_{pot}$  das sulfenamidas e seus complexos, são exibidos.

Figura 6: Complexo ativado CBS/TME e os átomos H-NSC que compõem o diedro investigado na análise conformacional. Os demais complexos sulfenamida/TME seguiram o mesmo procedimento de investigação

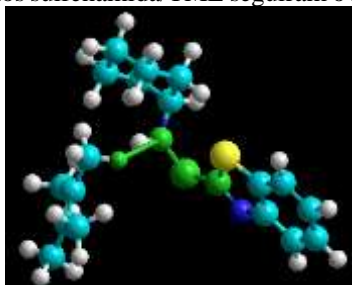
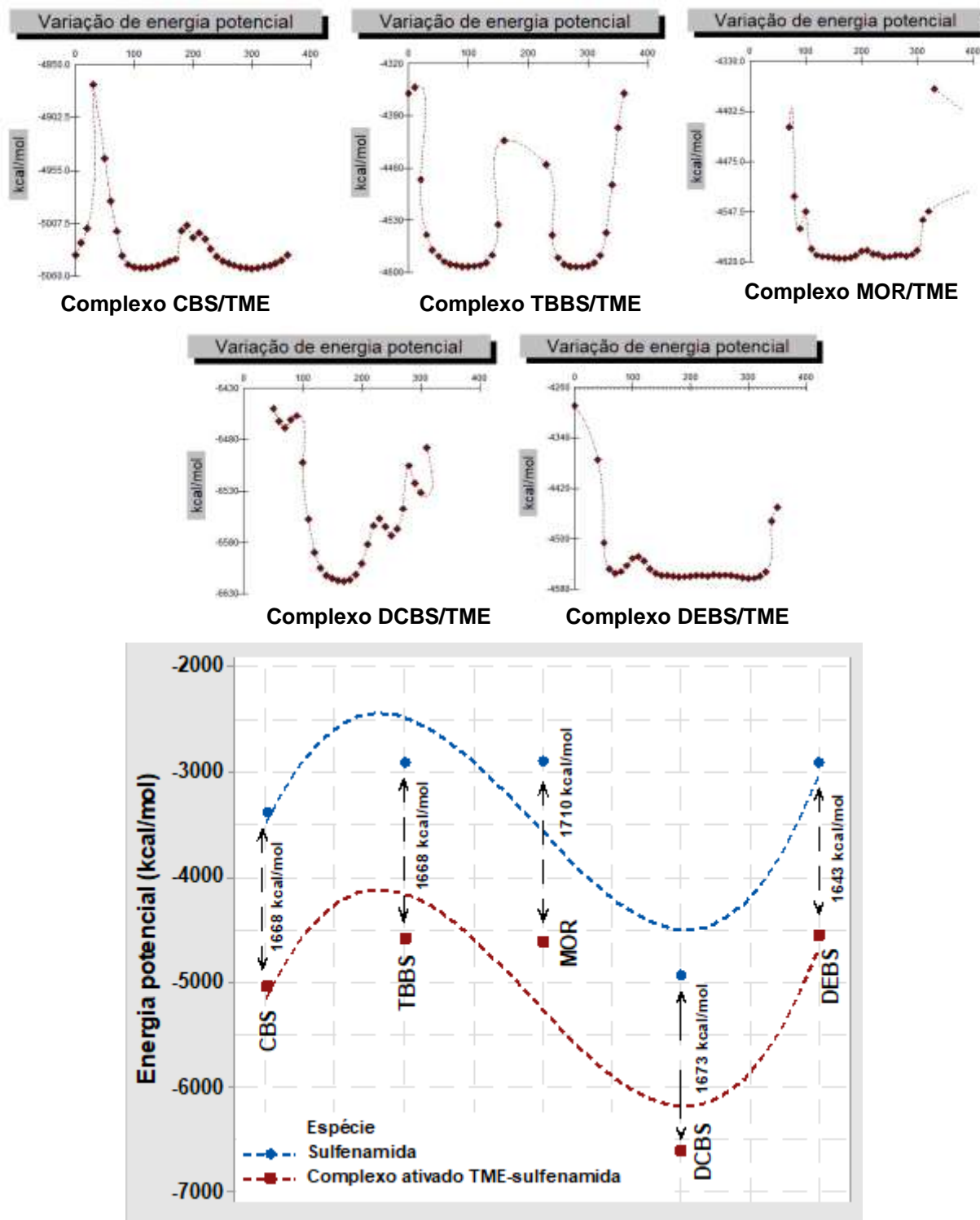


Figura 7: Variação da energia potencial nos complexos ativados sulfenamida/TME com a rotação do ângulo do diedro, e as diferenças entre as energias potenciais das moléculas das sulfenamidias e seus respectivos complexos



Os complexos ativados MOR/TME e DEBS/TME são os que demonstram a menor variação de energia potencial com a mudança do ângulo do diedro H-NSC, pois os picos e vales que surgem nos gráficos não são tão significativos quanto àqueles presentes nas demais espécies, conforme demonstra a Figura 7. Além disto, as diferenças

entre as energias potenciais das moléculas de MOR e DEBS e seus respectivos complexos ativados diferem em torno de 4% (1710 kcal/mol para MOR e MOR/TME contra 1643 kcal/mol para DEBS e DEBS/TME). Contudo, quando o balanço global de energia potencial da reação I é calculado através da Equação 5:

$$\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = \sum_{\text{pot.}} \text{Produtos} - \sum_{\text{pot.}} \text{Reagentes} \quad \text{Equação 5}$$

verifica-se que há considerável diferença entre as sulfenamidas. Enquanto MOR reage com TME e produz o complexo MOR/TME com um  $\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = -42,2$  kcal/mol; DEBS reage com TME e produz o complexo DEBS/TME com um  $\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = +24,3$  kcal/mol. Em outras palavras, em princípio, o acelerador DEBS seria mais eficiente na vulcanização do que o acelerador MOR, pois a reação de reticulação ocorre em temperaturas elevadas e o aumento de temperatura favorece aos processos endotérmicos.

As sulfenamidas CBS e TBBS demonstram gráficos de  $E_{\text{pot.}}$  versus o ângulo do diedro com a presença de picos e vales de diferentes magnitudes para os respectivos complexos ativados, conforme verificado na Figura 7. No entanto, não há diferença entre os valores de  $E_{\text{pot.}}$  das sulfenamidas individuais e de seus respectivos complexos ativados, uma vez que em ambos os casos se tem um  $E_{\text{pot.}} = 1668$  kcal/mol. Ao mesmo tempo, o balanço energético estimado pela Equação 5 revela igual tendência energética na reação I para as espécies, onde  $\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = -1,0$  kcal/mol para o CBS e  $\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = -1,4$  kcal/mol para o TBBS. Assim sendo, pode ser cogitado que ambos os aceleradores são afetados de maneira similar quanto ao efeito da temperatura reacional no equilíbrio químico da reação I.

O complexo DCBS/TME apresenta uma energia potencial mínima (um vale) em uma estreita faixa da ângulos do diedro H-NSC, uma consequência direta da presença de dois volumosos grupamentos ciclohexil no fragmento amina, o que proporciona um impedimento estérico considerável que se manifesta no valor da  $E_{\text{pot.}} = -6618$  kcal/mol. Em termos de balanço energético, a reação I para a formação do complexo ativado mostra  $\Delta E_{\text{pot.}}^{\text{reação}} = -5,8$  kcal/mol, ou seja, DCBS é teoricamente menos favorecido pelo aumento de temperatura que seu análogo mais próximo o CBS quanto ao equilíbrio químico da reação I.

## ANÁLISE TERMODINÂMICA E DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DAS REAÇÕES DAS SULFENAMIDAS

Na Figura 1 foram ilustradas as reações iniciais das sulfenamidas no processo de reticulação dos elastômeros, tomando-se por base as investigações de HEIDEMAN et al. (2004) e BORETTI e WOOLARD (2006). Para que a modelagem pudesse estimar os valores dos parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio químico, os dados de capacidade calorífica em pressão constante,  $C_p$ , de todas as espécies químicas envolvidas foram ajustados para a faixa de 298 K a 408 K, e os polinômios encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Polinômios para o ajuste de  $C_p$  das diferentes moléculas presentes na Figura 1 para a faixa de 298 K a 408 K

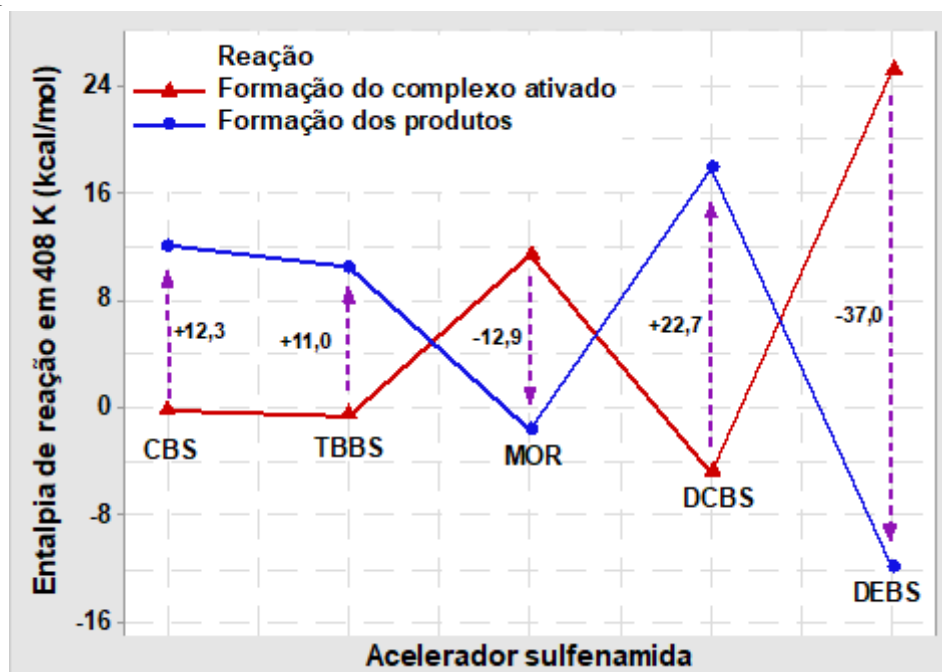
Espécie química	Polinômio
CBS	$-1,040 \cdot 10^{-2} + 2,615 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,045 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
TBBS	$-2,275 \cdot 10^{-3} + 2,259 \cdot 10^{-4} \cdot T - 9,915 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
MOR	$-6,390 \cdot 10^{-3} + 2,224 \cdot 10^{-4} \cdot T - 9,023 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
DCBS	$-1,768 \cdot 10^{-2} + 3,666 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,224 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
DEBS	$-1,492 \cdot 10^{-3} + 2,147 \cdot 10^{-4} \cdot T - 8,427 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
TME	$2,109 \cdot 10^{-3} + 8,445 \cdot 10^{-5} \cdot T - 6,679 \cdot 10^{-9} \cdot T^2$
Complexo ativado CBS-TME	$-1,986 \cdot 10^{-3} + 3,508 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,152 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
Complexo ativado TBBS-TME	$6,509 \cdot 10^{-3} + 3,143 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,094 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
Complexo ativado MOR-TME	$4,974 \cdot 10^{-3} + 3,097 \cdot 10^{-4} \cdot T - 9,613 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
Complexo ativado DCBS-TME	$-3,111 \cdot 10^{-2} + 5,625 \cdot 10^{-4} \cdot T - 2,687 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
Complexo ativado DEBS-TME	$5,862 \cdot 10^{-3} + 3,134 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,057 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
<i>N</i> -(2,3-dimetilbut-2-en-1-il)ciclohexanamina	$-5,629 \cdot 10^{-3} + 2,216 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,805 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
<i>N-tert</i> -butil-2,3-dimetilbut-2-en-1-amina	$9,449 \cdot 10^{-3} + 1,399 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,475 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
4-(2,3-dimetilbut-2-en-1-il)morfolina	$-2,349 \cdot 10^{-3} + 1,776 \cdot 10^{-4} \cdot T - 2,829 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
<i>N,N</i> -díciclohexil-2,3-dimetilbut-2-en-1-amina	$-1,272 \cdot 10^{-2} + 3,181 \cdot 10^{-4} \cdot T - 5,691 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
<i>N,N</i> -dietil-2,3-dimetilbut-2-en-1-amina	$4,020 \cdot 10^{-3} + 1,640 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,684 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
1,3-benzotiazol-2-tiol (MBT)	$-2,761 \cdot 10^{-3} + 1,352 \cdot 10^{-4} \cdot T - 7,100 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$

Na Figura 8 são apresentados os dados de entalpia de reação ( $\Delta H_r$ ) para as reações I e II, os quais foram estimados em 408 K. Além disso, a diferença de calor envolvida entre as duas reações também é indicada. É interessante observar que nos casos dos aceleradores CBS, TBBS e DCBS, há uma diferença de entalpia positiva (endotermia) quando o complexo ativado, formado na reação I, gera os produtos da reação II esperados (MBT e uma espécie orgânica fruto da associação entre TME e o fragmento amina da sulfenamida). Enquanto CBS e TBBS mostram valores similares de +12,3 kcal/mol e +11,0 kcal/mol, respectivamente; DCBS possui +22,7 kcal/mol de diferença entre as reações I e II, ou seja, a necessidade de um ganho aproximado de calor da ordem de 106% a mais do que, por exemplo, aquele encontrado no caso do TBBS.

Os aceleradores MOR e DEBS, por sua vez, mostram o processo encaminhado na direção contrária. A formação do complexo ativado com a posterior formação de produtos

envolve uma diferença energética negativa, ou seja, um processo exotérmico em que são liberados -12,9 kcal/mol e -37,0 kcal/mol para as espécies MOR e DEBS, respectivamente. Além disso, DEBS destaca-se como a sulfenamida que exibe os valores mais extremos para as reações individuais, cerca de +25,1 kcal/mol para a reação de formação do complexo ativado (reação I) e -11,9 kcal/mol para a reação de formação dos produtos (reação II).

Figura 8: Variação de entalpia de reação em 408 K para as reações de formação do complexo ativado (reação I) e formação dos produtos (reação II) das diferentes sulfenamidas, de acordo com o esquema reacional da Figura 1



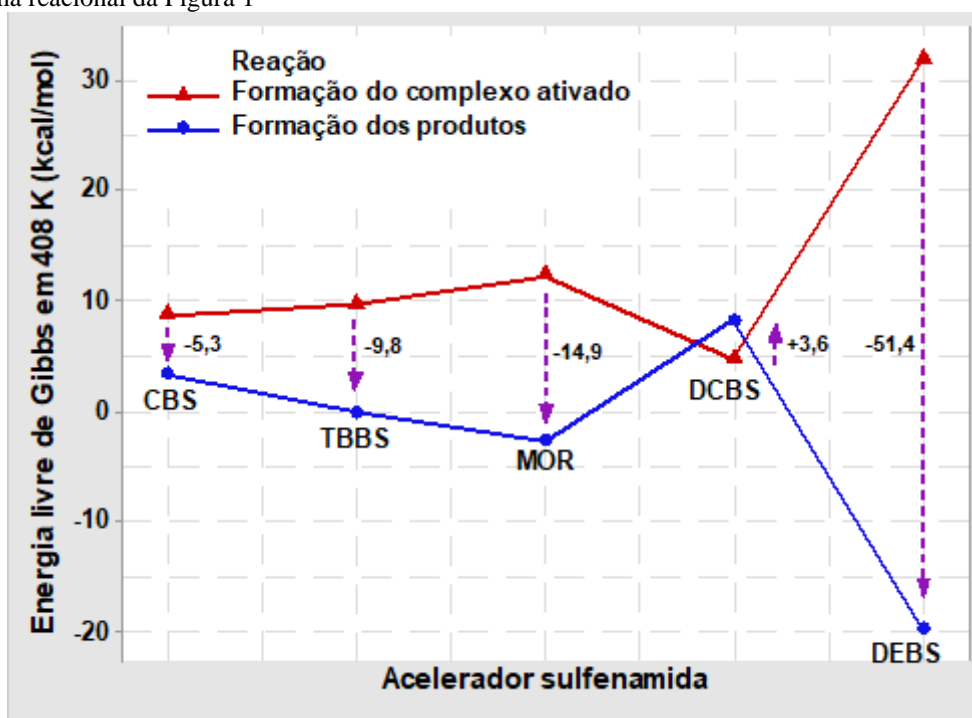
Na Figura 9 são exibidos os valores para a energia livre de Gibbs de reação ( $\Delta G_r$ ) em 408 K. De igual maneira que a Figura 8, também é apresentado no gráfico a diferença de energia entre as reações I (formação do complexo ativado) e II (formação dos produtos). Todas as sulfenamidas apresentam valores positivos de  $\Delta G_r$  para a reação I, ou seja, os processos são endergônicos e, termodinamicamente, não são espontâneos. DEBS é a sulfenamida com a reação I mais desfavorável, pois  $\Delta G_r = +31,8$  kcal/mol. Em contrapartida, DCBS é a espécie mais próxima de apresentar uma reação I espontânea visto que  $\Delta G_r = +4,7$  kcal/mol.

Os dados de  $\Delta G_r$  para a reação II de formação dos produtos demonstram que TBSS, MOR e, particularmente, DCBS ( $\Delta G_r = -19,6$  kcal/mol) são as sulfenamidas cujas reações possuem maior propensão termodinâmica à espontaneidade, após a formação do



complexo ativado. CBS e, em especial, DCBS (+8,3 kcal/mol) são as espécies cujas reações são as menos favorecidas, termodinamicamente, à ocorrência. Pontos finais que merecem destaque são: à exemplo do que ocorreu no caso do  $\Delta H_r$ , DEBS repete os valores termodinâmicos teóricos mais extremos para as reações e, por conseguinte, a maior diferença entre os  $\Delta G_r$ 's ( $\Delta G_r^{II} - \Delta G_r^I = -51,4$  kcal/mol); e, a espécie DCBS é aquela não apenas com a menor discrepância entre as energias livres das reações, apenas +3,6 kcal/mol, mas também com uma inversão na ordem de valores entre  $\Delta G_r^I$  e  $\Delta G_r^{II}$ .

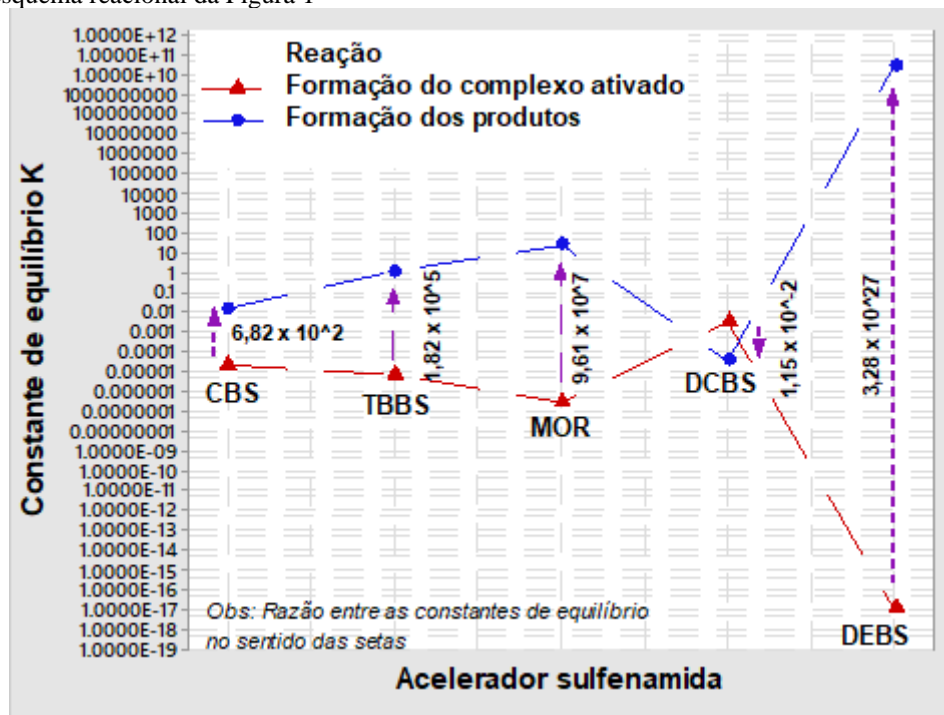
Figura 9: Variação da energia livre de Gibbs de reação em 408 K para as reações de formação do complexo ativado (reação I) e formação dos produtos (reação II) das diferentes sulfenamidas, de acordo com o esquema reacional da Figura 1



Na Figura 10 estão dispostos os valores teóricos para as constantes de equilíbrio,  $K$ , das reações I e II das diferentes sulfenamidas. Os dados foram estimados usando-se a Equação 4 para a temperatura de 408 K. À exceção do acelerador DCBS, todas as demais sulfenamidas exibem uma maior constante de equilíbrio para a reação II, ou seja, a formação dos produtos a partir do complexo ativado. DEBS destaca-se com uma razão  $K_{II}/K_I \approx 10^{27}$ , em outras palavras, após a formação do complexo, a reação II é essencialmente completa com a geração das espécies MBT e *N,N*-dietil-2,3-dimetilbut-2-en-1-amina. Todavia no caso do DCBS observa-se o inverso,  $K_{II}/K_I \approx 10^{-2}$ ; consequentemente, a reação de formação do complexo não é acompanhada por uma

reação conseguinte onde os produtos MBT e *N,N*-diclohexil-2,3-dimetilbut-2-en-1-amina sejam favorecidos no equilíbrio químico.

Figura 10: Variação da constante de equilíbrio, K, da reação em 408 K para as reações de formação do complexo ativado (reação I) e formação dos produtos (reação II) das diferentes sulfenamidas, de acordo com o esquema reacional da Figura 1

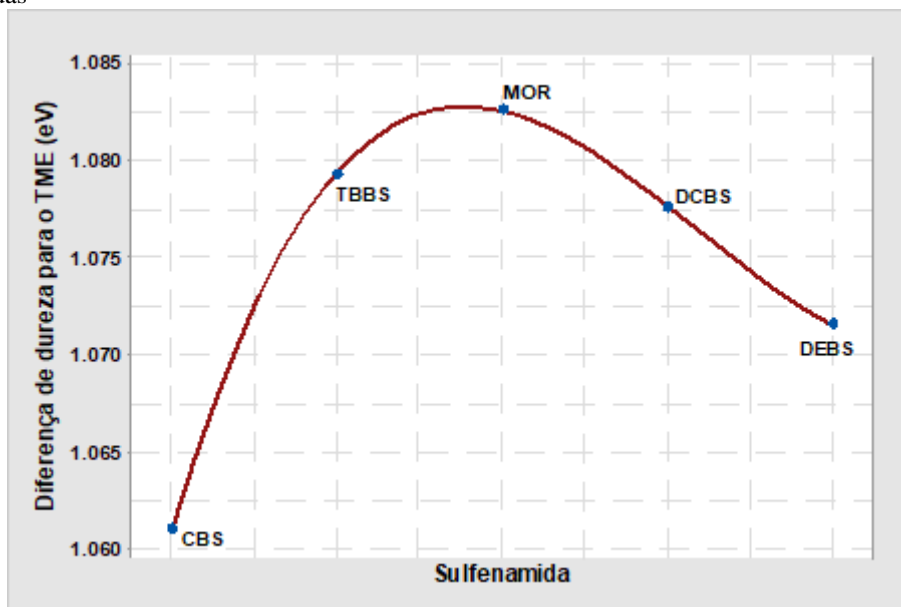


### ANÁLISE DAS REAÇÕES DAS SULFENAMIDAS PELO PRINCÍPIO HSAB

O princípio HSAB pode ser resumido por Pearson através do seguinte enunciado: “Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles”. Logo, as interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole. Tal estabilização é *adicional* a outros fatores que contribuem para a força de ligações entre doador e receptor. Esses fatores incluem o tamanho do cátion e do átomo doador; suas cargas; suas eletronegatividades; a sobreposição orbital entre eles; e, a formação do complexo com a substituição do ligante. Uma perspectiva simplista considera as interações duro-duro como principalmente eletrostáticas (com uma alta contribuição iônica), com o LUMO do ácido muito acima do HOMO da base e mudança relativamente pequena nas energias dos orbitais na formação do aduto. Por sua vez, uma interação mole-mole envolve energias HOMO e LUMO que são muito mais próximas e provoca uma grande mudança nas energias dos orbitais durante a formação do aduto (SHRIVER e ATKINS, 2003; HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et. al., 2014).

Para a aplicação do princípio HSAB, a dureza ( $\eta$ ) das espécies químicas foi estimada pela relação  $\eta = \text{GAP} / 2$ , onde  $\text{GAP} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ . Na Figura 11 são exibidas as diferenças entre as durezas do composto modelo TME e das diferentes sulfenamidas ( $\Delta\eta = [\text{GAP}_{\text{TME}} - \text{GAP}_{\text{Sulfenamida}}] / 2$ ).

Figura 11: Valores para a diferença de dureza entre o composto modelo TME e as diferentes sulfenamidas investigadas



Em uma interpretação qualitativa da reação I da Figura 1, a Figura 11 permite concluir que o acelerador CBS é a sulfenamida como maior tendência a reagir de forma efetiva com a espécie TME, pois a valor de  $\Delta\eta$  foi o menor encontrado ( $\Delta\eta = 1,061$  eV). Assim, pelo princípio HSAB haveria maior proximidade no caráter de dureza entre as espécies químicas, o que favorece à reação química. De maneira contrária, MOR poderia ser considerado uma sulfenamida menos apta para a interação com TME, visto que o valor de  $\Delta\eta$  foi o de maior valor determinado ( $\Delta\eta = 1,083$  eV). Hipoteticamente, pode-se construir uma escala de tendência de reatividade crescente como: MOR < TBBS < DCBS < DEBS < CBS.

#### COMPARAÇÃO ENTRE O PREVISTO PELA MODELAGEM MOLECULAR E OS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais de MORITA e YOUNG (1963) podem ser confrontados com os parâmetros extraídos da modelagem molecular para as sulfenamidas e as reações

químicas sugeridas na Figura 1. Para uma composição de borracha natural (NR) na forma de goma pura, a Tabela 3 resume os valores encontrados.

Tabela 3: Dados da vulcanização da borracha natural (NR), goma pura, a 135°C, para as diferentes sulfenamidas segundo MORITA e YOUNG (1963)

Sulfenamida	*t <sub>5</sub> (min)	*t <sub>10</sub> (min)	*t <sub>Δ25</sub> (min)
CBS	24,0	24,7	1,3
TBBS	28,0	29,2	1,4
MOR	31,7	34,0	2,3
DCBS	17,8	20,5	4,9
DEBS	22,0	23,7	2,0

Observação: \*t<sub>5</sub> = tempo necessário, em minutos, para um aumento da viscosidade Mooney de 5 unidades; \*t<sub>10</sub> = tempo necessário, em minutos, para um aumento da viscosidade Mooney de 10 unidade; e, \*t<sub>Δ25</sub> = tempo necessário, em minutos, para uma variação de 25 unidades de viscosidade Mooney na faixa de 10 a 35 unidades.

MORITA e YOUNG (1963), através dos valores de t<sub>Δ25</sub>, atribuíram ao impedimento estérico a razão pela qual sulfenamidas como o DCBS, o qual possui grupamentos volumosos R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> no fragmento amina (Bz – S – NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>), mostram taxas de cura reduzidas. Embora não exista uma concordância absoluta entre experimento e teoria, a modelagem molecular com o uso do princípio HSAB fornece indícios qualitativos de que as espécies DCBS e MOR são de fato as menos favoráveis ao processo de reticulação.

Seguindo a mesma linha raciocínio, os dados de modelagem molecular para a termodinâmica e o equilíbrio químico das reações entre as sulfenamidas e o composto modelo TME, também sugerem que DCBS é uma sulfenamida com menor capacidade de gerar taxas de cura satisfatórias dentre as sulfenamidas avaliadas. Não apenas ΔG<sub>r,II</sub> > 0, conforme a Figura 9, mas também  $K_{II}/K_I < 1$ , o que deixa a clara evidência da dificuldade da espécie química em dar prosseguimento à reação idealizada na Figura 1, fato que pode estar ligado ao impedimento estérico como MORITA e YOUNG (1963) propõem.

Um argumento a mais para reforçar tal proposição é encontrado na análise conformacional das sulfenamidas e dos possíveis complexos ativados gerados durante a reação com o composto modelo, conforme ilustram as Figuras 4 e 7. Foi verificado pela modelagem molecular que DCBS é uma espécie que exige uma considerável energia potencial para que uma conformação estável em seu complexo com TME seja alcançada, cerca de 6.620 kcal/mol. Em outras palavras, os volumosos grupamentos ciclohexil dificultam um ajuste espacialmente adequado para a diminuição das repulsões entre as

nuvens eletrônicas. A sulfenamida MOR, a segunda mais lenta em termos de taxa de cura segundo os experimentos de MORITA e YOUNG (1963), poderia ter seu comportamento respaldado também na análise conformacional e no princípio HSAB, visto que os dados termodinâmicos e de equilíbrio químico conduzem a conclusões diferentes das verificadas experimentalmente.

Um ponto importante para se considerar é o efeito no tempo de pré-cura ( $t_5$  e  $t_{10}$ ) da basicidade das sulfenamidas. Além do fator estérico, MORITA e YOUNG (1963) consideram que o fragmento amina das sulfenamidas e a consequente basicidade imposta, além da razão acelerador / enxofre, são parâmetros de influência na vulcanização. De acordo com os experimentos a ordem crescente de  $t_5$  e  $t_{10}$  foi: DCBS < DEBS < CBS < TBBS < MOR. Conseqüentemente, se DCBS é desfavorável para o prosseguimento da vulcanização com taxa satisfatória, provavelmente por conta do impedimento estérico, DCBS é a espécie que propicia um menor tempo de pré-cura. MOR, por sua vez, exibe um valor de  $t_5$  para a composição de NR cerca de 78% maior, ou seja, MOR é quase 1,8 vezes mais lento que DCBS para que a reticulação atinja um aumento de 5 unidades de viscosidade Mooney.

A modelagem molecular mais uma vez mostra sua utilidade quando se avalia a Figura 2 e a questão da acidez/basicidade das espécies. Os extremos da escala de eletrofilicidade na Figura 2 não por acaso são justamente DCBS e MOR. Enquanto MOR revela um maior caráter ácido (mais eletrofílico), DCBS é a espécie mais básica (menos eletrofílica). Tais estimativas teóricas podem, então, suportar os dados experimentais de MORITA e YOUNG (1963) e corroborar a influência estrutura do fragmento amina da molécula sobre a basicidade da sulfenamida e o consequente efeito na vulcanização.

#### 4 CONCLUSÕES

A modelagem molecular foi aplicada à análise do comportamento de diferentes aceleradores do tipo sulfenamida na vulcanização de borracha natural (NR), a qual foi simulada através do composto modelo TME. Os parâmetros teóricos estimados para as moléculas isoladas, assim como os dados termodinâmicos e de equilíbrio químico para as reações, foram confrontados com os resultados experimentais obtidos por MORITA e YOUNG (1963) e revelaram que:

- Os parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio químico das reações químicas entre as diferentes sulfenamidas e o composto modelo TME merecem ser avaliados com

precaução. Uma vez que a modelagem molecular opera com as moléculas em fase gasosa, segundo o manual do programa utilizado nesta investigação, há um afastamento das condições reais encontradas no processo de vulcanização. Assim sendo, há contradições esperadas entre o comportamento teórico e o verificado experimentalmente;

- A análise conformacional e a consequente análise do efeito do impedimento estérico, assim como a influência da eletrofilicidade (caráter ácido/base) das espécies, aproximam os dados teóricos da validação experimental. Convém também considerar o princípio HSAB como um ingrediente a mais nessa discussão de previsibilidade do comportamento das espécies químicas envolvidas; e,
- A vulcanização é um processo complexo por envolver reações simultâneas, competitivas e reversíveis. Embora a natureza exata (iônica ou radicalar) seja alvo de discussões que ainda perdurem, assim como a formação ou não de espécies específicas durante o processo, a modelagem molecular mostra grande utilidade na investigação sobretudo na projeção de novas classes de aceleradores orgânicos.

### **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem aos órgãos de fomento CNPq e FAPERJ, e ao programa Bolsa Pesquisa & Produtividade 2021 da Universidade Estácio de Sá (UNESA).

## REFERÊNCIAS

Atkins, P., Jones, L., Laverman, L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman Editora Ltda., 7<sup>ed</sup>, 2018.

Boretti, L. G., Woolard, C. D. An appropriate model compound for the accelerated sulfur vulcanization of polyisoprene: I. The mechanism of bisbenzothiazole-2,2'-disulfide accelerated vulcanization of squalene in the absence of ZnO. *Rubber Chemistry and Technology* 2006; 79(1): 135-151.

Craine, L., Raban, M. The Chemistry of Sulfenamides. *Chemical Reviews* 1989; 89(4): 689-712.

da Costa, H. M., Ramos, V. D., Martins, C. D. Vulcanização com óleos vegetais: relações quantitativas estrutura-atividade e análise qualitativa. *The Journal of Engineering and Exact Sciences* 2021; 07(03): 1-14.

da Costa, H. M., Ramos, V. D. Vulcanização, aceleradores e modelagem molecular – Sulfenamidas. *Brazilian Journal of Development* 2021; 07(08): 85521-85541.

dos Santos, C. B. R., Lobato, C. C., de Sousa, M. A. C., Macêdo, W. J. C., Carvalho, J. C. T. Molecular modeling: origin, fundamental concepts and applications using structure-activity relationship and quantitative structure-activity relationship. *Reviews in Theoretical Science* 2014; 2: 1-25.

Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* 2004; 77(3): 512-540.

Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. Química Inorgânica. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 4<sup>ed</sup>, v.1, 2013.

HYPERCHEM<sup>®</sup> Release 7.0 for Windows<sup>®</sup>. Tools for Molecular Modeling (Manual de Instruções). Hypercube, Inc., 2002.

Lobato, C. C., Silva, E. M., Vieira, J. B., Macedo, W. J. C. et al. – Estudo computacional da reatividade dos produtos isoméricos em reações de halidrificação através da análise dos orbitais de fronteiras – HOMO e LUMO. 52<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, Recife, PE, 14 a 18 de outubro de 2012.

Marzocca, A. J., Mansilla, M. A. Analysis of network structure formed in styrene-butadiene rubber cured with sulfur/TBBS system. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 103(2): 1105-1112.

Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A. Química Inorgânica. Pearson Education do Brasil, 5<sup>ed</sup>, 2014.

Morita, E., Young, E. J. A study of sulfenamide acceleration. *Rubber Chemistry and Technology* 1963; 36(3): 844-862.

Morton, M. *Rubber Technology*. Kluwer Academic Publishers, 3<sup>ed</sup>, 1999.

Rong, G., Chen, Y., Wang, L., Li, J., Wang, J., Panzer, M. J., Pang, Y. A benzoxazole sulfenamide accelerator: synthesis, structure, property, and implication in rubber vulcanization mechanism. *Journal of Applied Polymer Science* 2013; 131(6): 36699-36706.

Shriver, D. F., Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, Bookman Companhia Editora, 3<sup>ed</sup>, 2003.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. LTC Editora, 8<sup>ed</sup>, v.1, 2005.