

Radicais livres

Carlos Corrêa
Universidade do Porto
ccorrea@fc.up.pt

CITAÇÃO

Corrêa, C. (2014)
Radicais livres,
Rev. Ciência Elem., V2(01):028.
doi.org/10.24927/rce2014.028

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

21 de agosto de 2010

ACEITE EM

21 de agosto de 2010

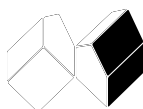
PUBLICADO EM

13 de setembro de 2010

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2019.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



A palavra radical era utilizada em Química Orgânica para designar um agrupamento de átomos ligados entre si, como o radical metilo, CH_3 , que existia ligado a outros átomos, formando compostos estáveis, como o tolueno, $\text{CH}_3\text{-Ph}$, o cloreto de metilo, $\text{CH}_3\text{-Cl}$, e muitos outros. Não se sabia que o radical metilo podia existir livremente, desligado de outros átomos, constituído um radical livre.

Em 1900, o químico Mose Gomberg (1866-1947) verificou que o hidrocarboneto hexafeniletano, $\text{Ph}_3\text{C-CPh}_3$, se dissociava gerando dois radicais trifenilmetilo, Ph_3C , o primeiro radical livre orgânico identificado. Wieland, em 1915, considerou os radicais livres como “complexos de valência anormal que possuem propriedades aditivas, mas que não possuem carga elétrica e não são iões livres.” Note-se que esta definição não inclui os iões-radicais.

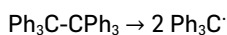
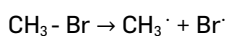
A característica fundamental de um radical livre, a sua essência, é a existência de um eletrão desemparelhado, isto é, de orbitais semipreenchidas. A IUPAC (Gold Book) define radical livre como “*uma entidade molecular como $\text{CH}_3\cdot$, $\text{SnH}_3\cdot$ e $\text{Cl}\cdot$, que possui um eletrão desemparelhado*”. Repare-se que esta definição não parece muito apropriada, pois refere “entidade molecular” e inclui o átomo de cloro como radical. Note-se também, que não se excluem os metais de transição, que possuem eletrões desemparelhados em orbitais atômicas internas.

Assim, é preferível definir radical livre, ou simplesmente **radical***, como uma “*partícula (atômica ou molecular) que possui um eletrão desemparelhado numa orbital (atômica ou molecular) externa*”. Esta definição exclui os átomos dos metais de transição, mas inclui átomos de metais alcalinos e de halogénios ($\text{Na}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, etc.).

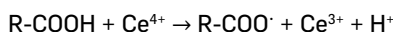
Se existirem dois eletrões desemparelhados (dois centros radicalares) em átomos diferentes, independentes um do outro, a partícula será um birradical, como é o caso de $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$.

Os radicais podem ser produzidos por **a**) cisão homolítica de uma ligação covalente (fotólise, termólise e radiólise) e por **b**) transferência eletrónica (oxidação e redução):

a)

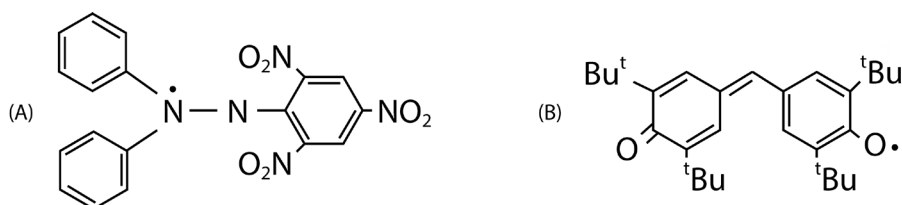


b)

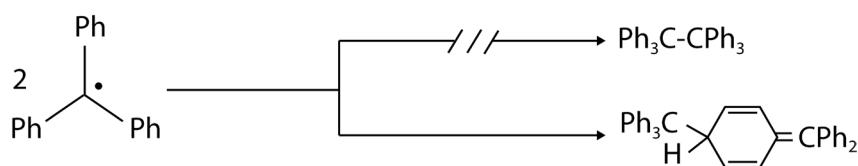


Os radicais são partículas normalmente muito reativas, embora existam radicais de elevada estabilidade (termodinâmica e cinética). A estabilidade termodinâmica de um radical depende da natureza do átomo onde se situa o eletrão desemparelhado e da deslocalização do eletrão desemparelhado.

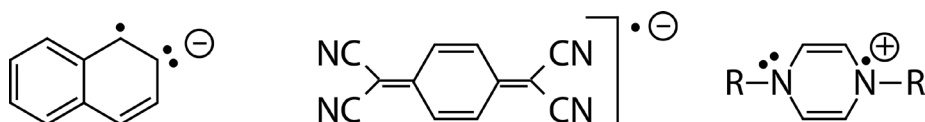
Se o período de semitransformação do radical, $t_{1/2}$, é maior que 10^{-3} s, o radical diz-se "estável", o que se deve a uma intensa deslocalização eletrónica do eletrão desemparelhado, como sucede nos radicais difenilpicril-hidrazilo (**A**) e galvinoxilo (**B**), que são sólidos cristalinos que se podem conservar vários meses sem apreciável decomposição.



A estabilidade radicalar pode também resultar de fenómenos cinéticos, isto é, baixas velocidades de reação normalmente resultantes de fenómenos estereoquímicos em torno do centro radicalar como sucede no radical tris(trimetilsilil)metilo, $[\text{CH}_3]_3\text{Si}_3\text{C}^\bullet$, que apresenta $t_{1/2}$ de cerca de 200 segundos. O radical trifenilmetilo deve a sua estabilidade à dificuldade de dimerizar devido à presença de três grupos volumosos em torno do carbono radicalar (a deslocalização eletrónica é baixa porque os grupos fenilo não se encontram no mesmo plano devido ao seu tamanho). Em vez de dimerizar, prefere atacar um dos anéis de outro radical:

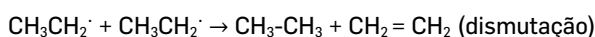
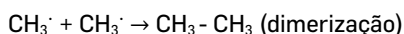


Os radicais podem ser carregados eletricamente (iões-radicais) como os aniões-radicais derivados do naftaleno e do tetracianoquinonadimetano (TCNQ) e o catião-radical do sal de Weitz:

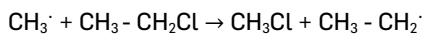
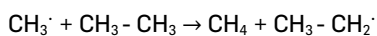


Os radicais podem reagir por:

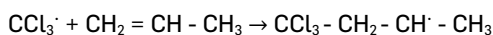
a) Combinação



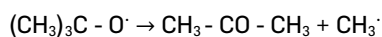
b) Remoção de átomos:



c) Adição a ligações múltiplas:



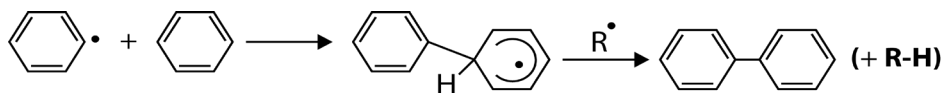
d) Fragmentação:



e) Abertura de anéis:



f) Substituição aromática:



As mais importantes aplicações industriais das reações de radicais livres são a polimerização por adição (75% dos polímeros), a cloração fotoquímica, as oxidações por oxigênio atmosférico (corantes, fenol, ácido adípico) e a combustão de hidrocarbonetos (obtenção de energia). Atualmente, descobriu-se que os radicais livres desempenham papéis muito importantes em Biologia e Medicina.