

## 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](https://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

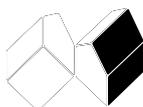
### PUBLICADO EM

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](http://rce.casadasciencias.org)



A palavra radical era utilizada em Química Orgânica para designar um agrupamento de átomos ligados entre si, como o radical metilo,  $\text{CH}_3$ , 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,  $\text{Ph}_3\text{C}$ , 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.

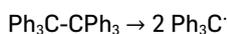
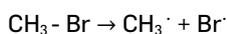
A característica fundamental de um radical livre, a sua essência, é a existência de um eletrão desemparelhado, isto é, de orbitais semipreenchidos. A IUPAC (Gold Book) define radical livre como “uma entidade molecular como  $\text{CH}_3 \cdot$ ,  $\text{SnH}_3 \cdot$  e  $\text{Cl} \cdot$ , que possui 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.).

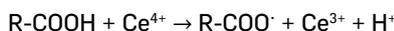
Se existirem dois eletrões desemparelhados (dois centros radicalares) em átomos diferentes, independentes um do outro, a partícula será um birradical, como é o caso de  $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ .

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)**

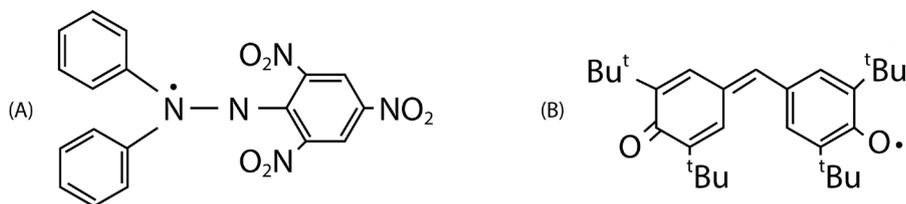


**b)**

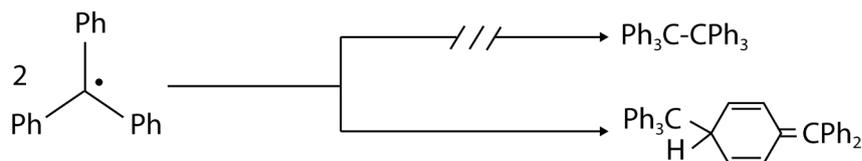


Os radicais são partículas normalmente muito reativas, embora existam radicais de elevada estabilidade (termodinâmica e cinética). A estabilidade termodinâmica de um radical depende da natureza do átomo onde se situa o eletrão desemparelhado e da deslocalização do eletrão desemparelhado.

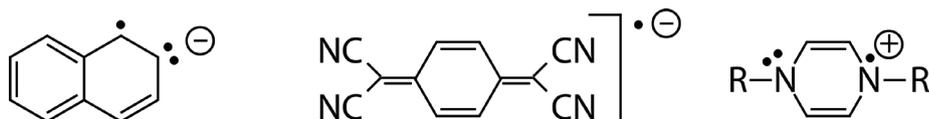
Se o período de semitransformação do radical,  $t_{1/2}$ , é maior que  $10^{-3}$  s, o radical diz-se "estável", o que se deve a uma intensa deslocalização eletrónica do eletrão desemparelhado, como sucede nos radicais difenilpicril-hidrazilo (**A**) e galvinoxilo (**B**), que são sólidos cristalinos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

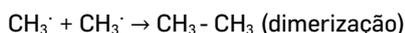


Os radicais podem ser carregados eletricamente (iões-radicais) como os aniões-radicais derivados do naftaleno e do tetracianoquinonadimetano (TCNQ) e o catião-radical do sal de Weitz:

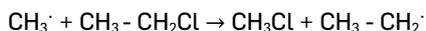
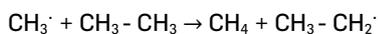


Os radicais podem reagir por:

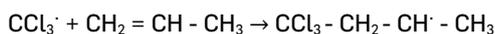
**a) Combinação**



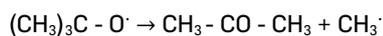
**b) Remoção de átomos:**



**c) Adição a ligações múltiplas:**



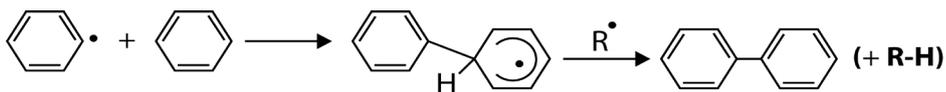
**d) Fragmentação:**



**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.