

Radicais livres

Carlos Corrêa

Corrêa, C. (2014), Revista de Ciência Elementar, 2(01):0057

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

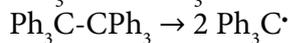
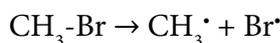
A característica fundamental de um radical livre, a sua essência, é a existência de um elétron desemparelhado, isto é, de orbitais semipreenchidas. A IUPAC (Gold Book) define radical livre como “uma entidade molecular como $\text{CH}_3\cdot$, $\text{SnH}_3\cdot$ e $\text{Cl}\cdot$, que possui um elétron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

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

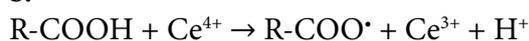
Se existirem dois elétrons desemparelhados (dois centros radicalares) em átomos diferentes, independentes um do outro, a partícula será um birradical, como é o caso de $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$.

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

a.

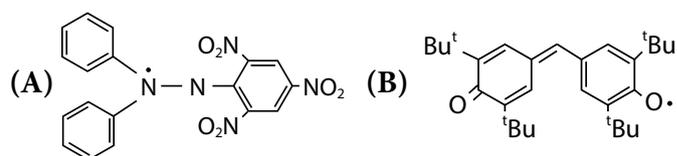


b.

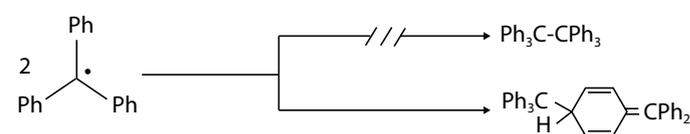


Os radicais são partículas normalmente muito reativas, embora existam radicais de elevada estabilidade (termodinâmica e cinética). A estabilidade termodinâmica de um radical depende da natureza do átomo onde se situa o elétron desemparelhado e da deslocalização do elétron desemparelhado.

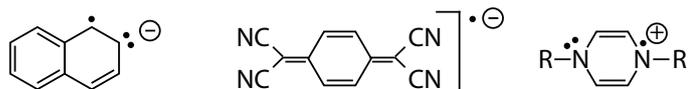
Se o período de semitransformação do radical, $t_{1/2}$, é maior que 10^{-3} s, o radical diz-se “estável”, o que se deve a uma intensa deslocalização eletrônica do elétron desemparelhado, como sucede nos radicais difenilpicril-hidrazilo (**A**) e galvinoxilo (**B**), que são sólidos cristalinos que 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, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{C}\cdot$, 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 eletrônica 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:

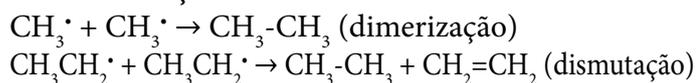


Os radicais podem ser carregados eletricamente (iões-radicaís) como os aniões-radicaís derivados do naftaleno e do tetracianoquinonadimetano (TCNQ) e o catião-radical do sal de Weitz:

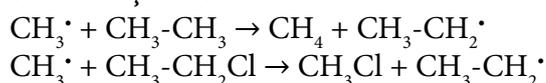


Os radicais podem reagir por:

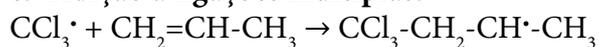
a. Combinação:



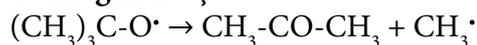
b. Remoção de átomos:



c. Adição a ligações múltiplas:



d. Fragmentação:



Autor

Carlos Corrêa
Departamento de Química e Bioquímica da
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

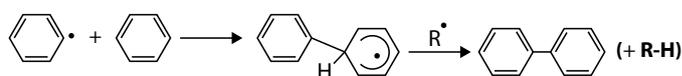
Editor

Jorge Gonçalves
Departamento de Química e Bioquímica da
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

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 oxigénio 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.

Materiais relacionados disponíveis na [Casa das Ciências](#):

1. [Em busca da verdade](#), de João Ricardo Soares.