## Теория радикалов

[Основанием](http://www.xumuk.ru/bse/1935.html) для создания [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) послужили исследования соединений [циана](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5147.html) (Гей-Люссак, 1815). Этими исследованиями было впервые установлено, что при целом ряде химических превращений группа из нескольких [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) переходит, не изменяясь, из [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) одного [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) в [молекулу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) другого, подобно тому, как переходят из [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в [молекулу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) [атомы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) элементов. Таким образом, группа [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), называемая радикалом, играет как бы роль одного [атома](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), отличаясь от последнего только сложностью.

Так, например, радикал [циан](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5147.html) CN в [химических реакциях](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3845.html) обнаруживает большое сходство сталоидами. В [синильной кислоте](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4076.html) HCN [атом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [водорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html) соединен с радикалом [цианом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5147.html) ([цианистый водород](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5155.html)) так же; как в [соляной кислоте](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4134.html) НCl он соединен с [атомом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [хлора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) ([хлористый водород](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5044.html)). Целый ряд сходных [солей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4124.html) HCN и НCl может быть получен [реакциями](http://www.xumuk.ru/bse/2325.html) обменного разложения: КCl и KCN; AgCl и AgCN; HgCl2 и Hg(CN)2.

Были найдены и другие [реакции](http://www.xumuk.ru/bse/2325.html), в которых радикал «[циан](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5147.html) переходит из одного [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) в другое без изменения:

KCN + Cl2 ------> КCl + (CN)Cl ([хлористый циан](http://www.xumuk.ru/bse/3050.html))

KCN + Вr2 ------> КВr + (CN) Вr (бромистый [циан](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5147.html))

Сильное влияние на признание [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) оказали осуществленные позднее (1832) Либихом и Вёлером исследования «горькоминдального масла» **—** [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) состава С7Н6О, которое теперь называется [бензойным альдегидом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/490.html). При изучении [реакций](http://www.xumuk.ru/bse/2325.html) этого [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) они получили ряд соединений, неизменно содержавших в [молекуле](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) группу [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) С7Н5О, названную, ими радикалом «бензоилом»:

С7Н5О**—**Н — водородистый бензоил ([бензойный альдегид](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/490.html))

С7Н5О**—**Cl **—** хлористый бензоил

С7Н5О—ОН — [гидроокись](http://www.xumuk.ru/bse/683.html)([бензойная кислота](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/521.html))

С7Н5О **—** ONa **—** [бензоат натрия](http://www.xumuk.ru/spravochnik/1004.html) и т. д.

Результаты этих исследований были восприняты как доказательство того, что органические [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) состоят из радикалов, точно так же, как неорганические — из [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html). Казалось, что природа органического [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) раскрыта — [органическая химия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3125.html) является «[химией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4995.html) сложных радикалов» и в ее развитии начинается новая эра. Предлагалось даже переименовать «бензоил» в «проин» (греч. — начало дня) или в «ортрин» (греч.— утренний рассвет).

С этого времени начинаются усиленные поиски новых радикалов и изучение многочисленных [реакций](http://www.xumuk.ru/bse/2325.html), которые ведут к получению различных соединений этих радикалов.

Значение этих исследований состоит также в том, что на их основе была пересмотрена роль [кислорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html) в [химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4995.html). Представления об исключительной роли [кислорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html) в [неорганической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2836.html) были перенесены в область [органической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3125.html): так, например, считалось, что многие органические [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) следует рассматривать как [окислы](http://www.xumuk.ru/bse/1887.html) некоторых органических радикалов. В связи с этим открытие, что такой органический радикал, как бензоил, уже содержит [кислород](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html), превращало последний из главного в обыкновенный [химический элемент](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5357.html), по крайней мере в [органической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3125.html).

В сравнительно короткий срок были открыты соединения радикалов метила СН3, этила С2Н5, ацетила С2Н3О и др.

На определенном этапе развития [органической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3125.html) [теория радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) оказала ей серьезные услуги, впервые дав химикам руководящую нить в исследовании органического [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html). Это оказалось возможным потому, что в основе [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) лежало важное обобщение: при [химических реакциях](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3845.html) группы [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) часто в неизменном виде переходят из исходных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), образующиеся при этих [реакциях](http://www.xumuk.ru/bse/2325.html).

Основная идея [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html), сводившаяся к тому, что органические [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) составлены из радикалов, как неорганические— из [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), в большой мере стимулировали исследование органических [веществ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) в определенный период развития [органической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3125.html). Однако вместе с тем [теория радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) имела ряд принципиальных недостатков, которые она не смогла преодолеть. Главными причинами отказа от этой теории были следующие:

1. [Теория радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) совершенно не ставила вопроса о том, как построены сами радикалы, и вследствие такой односторонности не могла стать главной движущей силой развития науки на длительный период.

2. Попытки объяснить связь между радикалами с позиций электрохимической теории привели к распространению на [теорию радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) недостатков взглядов Берцелиуса. Эти недостатки сказывались здесь еще в большей степени, чем в [неорганической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2836.html), в силу специфики органических [веществ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html). Частным проявлением механического копирования представлений [неорганической химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2836.html) было то, что, по аналогии с [атомами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), допускалась возможность существования радикалов в свободном виде. Считалось, что радикалы почти так же прочны, как [атомы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), и могут изменяться только в очень жестких условиях.

Решающим ударом для [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) явилось открытие французским химиком Дюма [химических реакций](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3845.html), при которых необыкновенно легко изменялись некоторые из наиболее обычных радикалов.

Исследуя действие [хлора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) на органические [вещества](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html), Дюма открыл, что [атомы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [хлора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) могут замещать в их [молекулах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) [атомы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [водорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html). Особенно поразительными казались [реакции замещения](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1559.html) [водорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html) на [хлор](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) в [молекуле](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) [уксусной кислоты](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4648.html), формулу которой, по Берцелиусу, следовало изображать таким образом: С2Н3ООН.

При действии [хлора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) на [уксусную кислоту](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4648.html) легко происходило замещение [атома](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [водорода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html) на [атом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) [хлора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5028.html) в радикале ацетиле

http://www.xumuk.ru/organika/01-9.gif

причем полученное [вещество](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/721.html) по своим химическим свойствам мало отличалось от самой [уксусной кислоты](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4648.html).

Открытия Дюма казались сторонникам [теории радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) совершенно невероятными, и Берцелиус и его ученики обрушились на Дюма с почти небывалой в науке резкостью, отрицая правильность его исследования. Однако прав оказался Дюма, и [теория радикалов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3785.html) была отвергнута. На смену ей пришла теория замещения, а затем — [теория типов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4473.html).