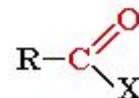


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** органическим соединениям.

Карбонильными соединениями называют органические вещества, в молекулах которых имеется группа $>C=O$ (карбонил или оксогруппа).

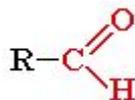
Общая формула карбонильных соединений:



В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

- альдегиды ($X = H$);
- кетоны ($X = R, R'$);
- карбоновые кислоты ($X = OH$)
- и их производные ($X = OR, NH_2, NHR, Hal$ и т.д.).

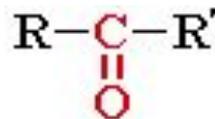
Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула: **$R-CH=O$** или  $R = H, \text{ алкил, арил}$

Функциональная группа $-CH=O$ называется альдегидной.

Кетоны – органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

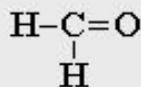
Общие формулы: $R_2C=O$, $R-CO-R'$ или



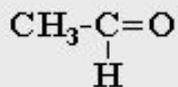
R, R' = алкил, арил

Примеры:

Альдегиды

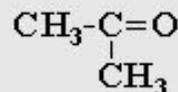


формальдегид
(метаналь)

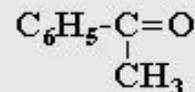


ацетальдегид
(этаналь)

Кетоны



ацетон
(пропанон)



ацетофенон
(метилфенилкетон)

Номенклатура альдегидов и кетонов

Систематические названия **альдегидов** строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-аль**. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода.

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	метаналь	муравьиный альдегид (формальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	этаналь	уксусный альдегид (ацетальдегид)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{O}$	2-метилпропаналь	изомасляный альдегид
$\text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{O}$	бутен-2-аль	котоновый альдегид

Систематические названия **кетонов** несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова **кетон** ([радикально-функциональная номенклатура](#) ИЮПАК).

Например:

$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ - диметил**кетон** (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CO—CH}_3$ - метилпропил**кетон**.

В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса **-он**; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры:

$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ - пропан**он** (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CO—CH}_3$ - пентан**он-2**;

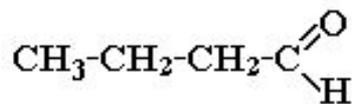
$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ - пентен-4-**он-2**.

Изомерия альдегидов и кетонов

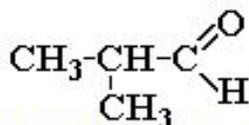
Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия.

Изомерия альдегидов:

- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4

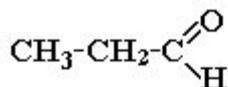


бутаналь

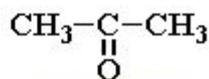


2-метилпропаналь

- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3

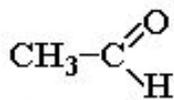


пропаналь

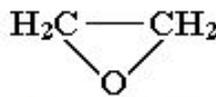


пропанон
(ацетон)

циклическими оксидами (с C_2)

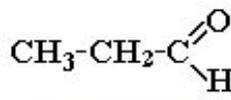


этаналь
(ацетальдегид)

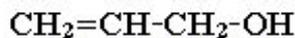


этиленоксид
(эпоксид)

непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3)



пропаналь



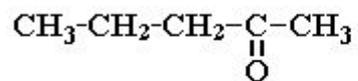
аллиловый спирт



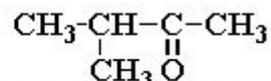
метилвиниловый эфир

Изомерия **кетонов**:

- углеродного скелета (с C₅)

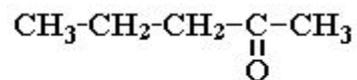


пентанон-2

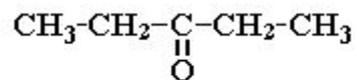


3-метилбутанон-2

- положения карбонильной группы (с C₅)



пентанон-2



пентанон-3

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

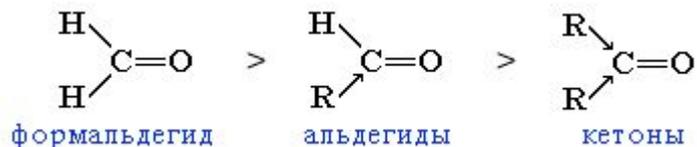
Реакции альдегидов и кетонов

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

- присоединение по карбонильной группе;
- полимеризация;
- конденсация;
- восстановление и окисление.

Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму нуклеофильного присоединения (A_N) по связи $C=O$.

Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



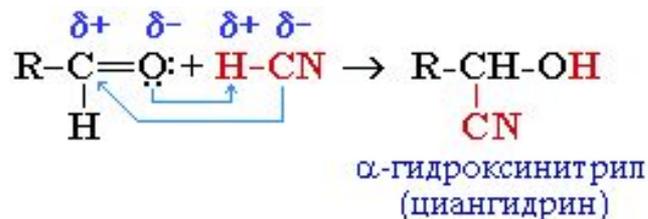
Это объясняется, главным образом, двумя факторами:

- углеводородные радикалы у группы $C=O$ увеличивают пространственные препятствия присоединению к карбонильному атому углерода новых атомов или атомных групп;
- углеводородные радикалы за счет +/--эффекта уменьшают положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

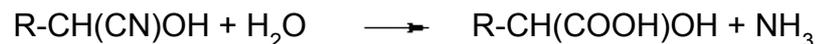
Реакции присоединения по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи C=O происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения A_N (от англ. *nucleophile addition*).

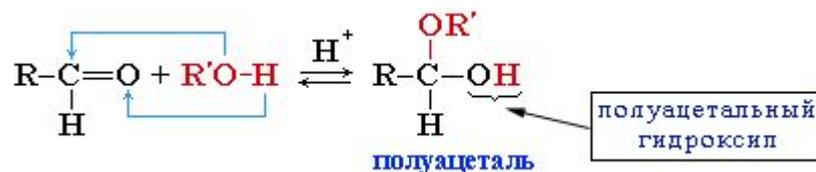
1. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN:



Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α-гидроксикислот R-CH(COOH)OH по схеме:

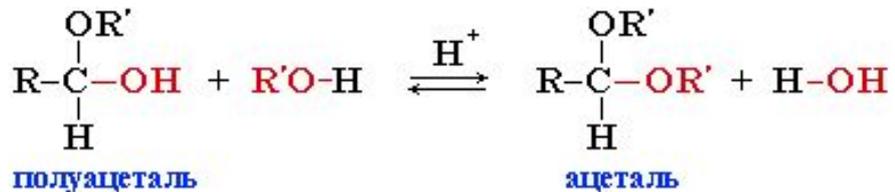


2. Присоединение спиртов с образованием полуацеталей (в присутствии кислоты или основания как катализатора):



Полуацетали - соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (-OR) группами.

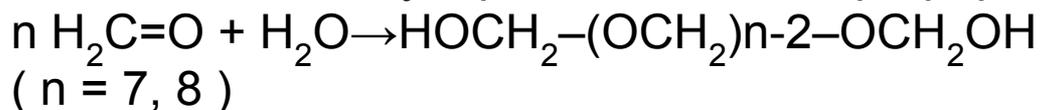
Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к **замещению** полуацетального гидроксила на алкоксильную группу OR' и образованию ацетала:



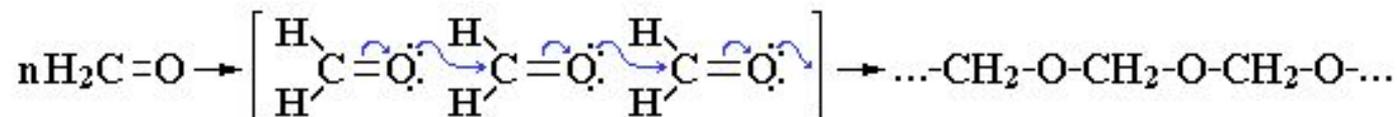
Ацетали - соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными (-OR) группами.

Реакции полимеризации карбонильных соединений

Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молекулярной массой - *параформ*:

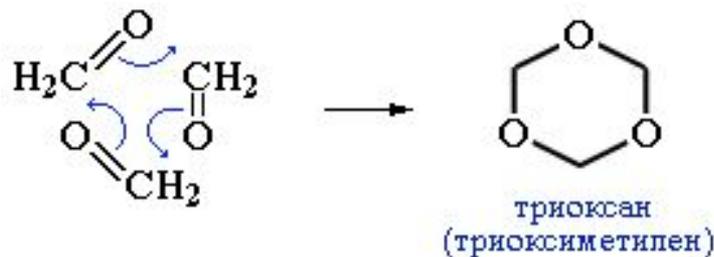


Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.



Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Например, тримеризация формальдегида приводит к образованию триоксана (триоксиметилена):



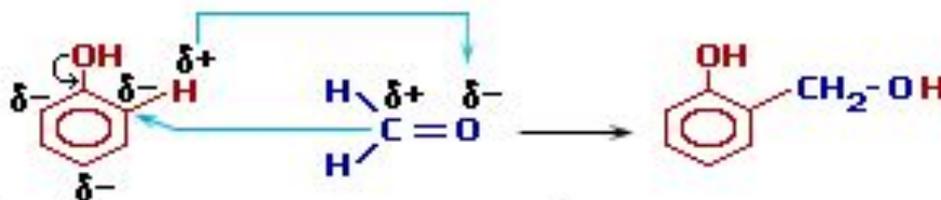
Триоксан используется для получения полиформальдегида (полиоксиметилена) с высокой молекулярной массой, обладающего повышенной стабильностью и механической прочностью.

Реакции конденсации карбонильных соединений

Конденсацией называется реакция, приводящая к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углеродной связи, причем из двух или более относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула. Обычно в результате реакции конденсации выделяется молекула воды или другого вещества.

Конденсация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, называется **реакцией поликонденсации**.

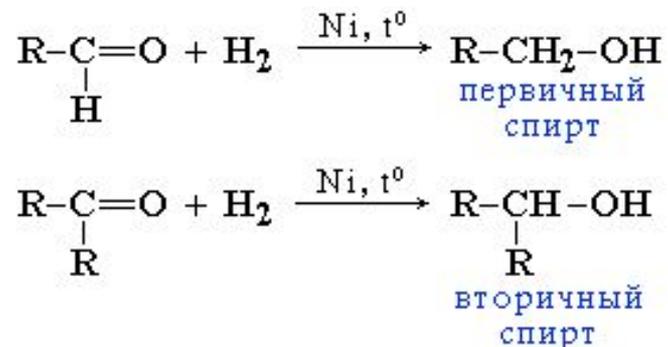
Конденсация с фенолами. Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы - кислоты или основания):



Для фенола - это реакция электрофильного замещения (S_E),
а для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).

Реакции восстановления альдегидов и кетонов

Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni-катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:



В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития LiAlH₄

Реакции окисления альдегидов и кетонов

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием даже таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Окисление происходит по связи C–H в альдегидной группе –CH=O, которая превращается при этом в карбоксильную группу –C(OH)=O.

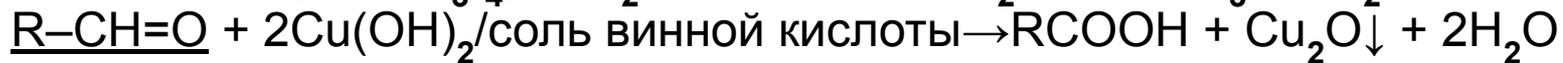
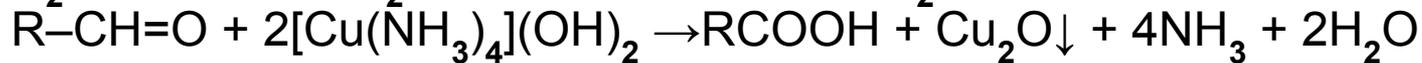
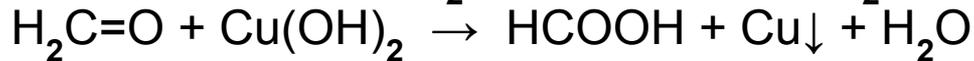
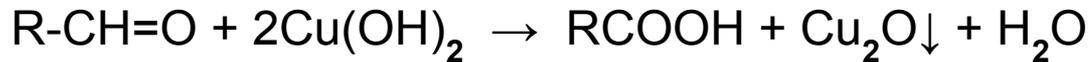
1. Реакция "серебряного зеркала" – окисление аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса):



Окисление гидроксидом меди (II):

- а) в виде свежеприготовленного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании,
- б) в форме комплекса с аммиаком $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$,
- в) в составе комплекса с солью винной кислоты (реактив Фелинга).

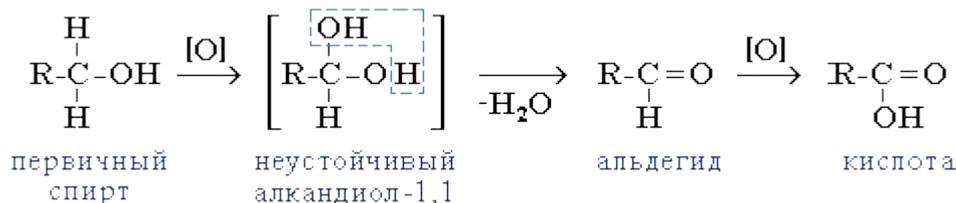
При этом образуется красно-кирпичный осадок оксида меди (I) или металлическая медь (реакция "медного зеркала", более характерная для формальдегида):



Получение альдегидов и кетонов

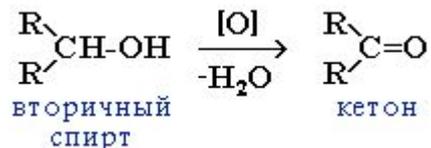
1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.

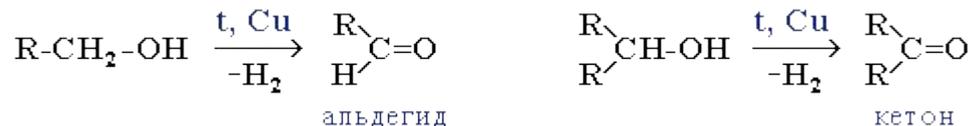


Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции (т.кип. альдегида, не образующего межмолекулярные водородные связи, ниже т.кип. спирта и кислоты).

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



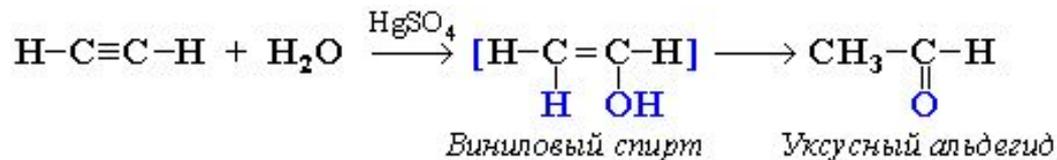
2. В промышленности альдегиды и кетоны получают *дегидрированием* спиртов, пропуская пары спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn).



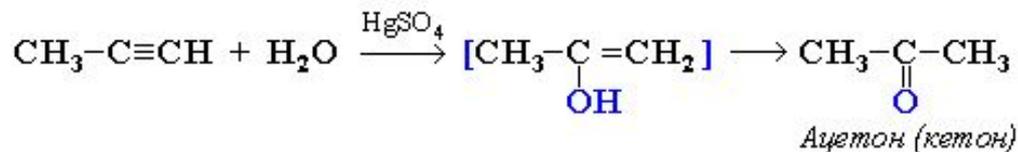
Этот способ позволяет получать карбонильные соединения, в особенности альдегиды, без побочных продуктов окисления.

3. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

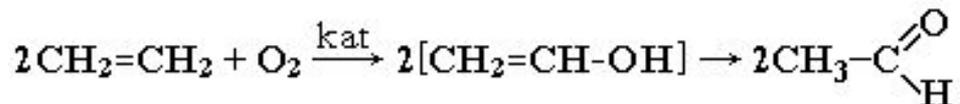
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



4. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

5. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (муравьиный альдегид) $\text{CH}_2=\text{O}$

- получение фенолформальдегидных смол;
- получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол;
- полиоксиметиленовые полимеры;
- синтез лекарственных средств (уротропин);
- дезинфицирующее средство;
- консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$

- производство уксусной кислоты;
- органический синтез.

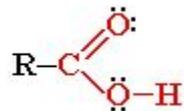
Ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

- растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;
- сырье для синтеза различных органических веществ.

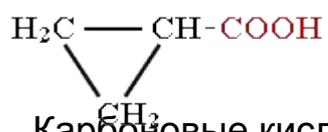
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп -COOH.

Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил >C=O и гидроксил -OH, непосредственно связанные друг с другом:



Простейшие карбоновые кислоты		
Название	Формула	Модель
Муравьиная кислота (метановая)	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=}\text{O} \\ \text{-}\text{OH} \end{array}$	
Уксусная кислота (этановая)	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=}\text{O} \\ \text{-}\text{OH} \end{array}$	
Пропионовая кислота (пропановая)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=}\text{O} \\ \text{-}\text{OH} \end{array}$	



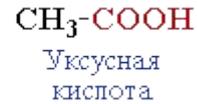
Классификация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

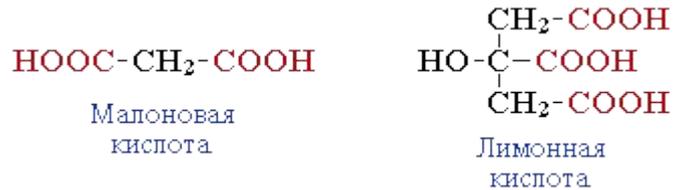
1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

-одноосновные (монокарбоновые)

Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



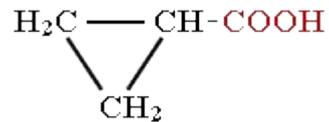
По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

-предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);

-непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{COOH}$);

-ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

-алициклические, например,



циклопропанкарбоновая кислота

Номенклатура карбоновых кислот

Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова **кислота**.

Чтобы указать положение заместителя (или радикала), нумерацию углеродной цепи начинают от атома углерода карбоксильной группы. Например, соединение с разветвленной углеродной цепью $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ называется *3-метилбутановая кислота*.

Для органических кислот широко используются также тривиальные названия, которые обычно отражают природный источник, где были впервые обнаружены эти соединения.

Название группы RCOO- (карбоксилат) входит в названия солей и сложных эфиров карбоновых кислот.

Для многоосновных кислот применяют суффиксы **-диовая**, **-триовая** и т.д.

Например:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ - *этандиовая (щавелевая) кислота*;

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - *пропандиовая (малоновая) кислота*.

Если атом углерода карбоксильной группы не входит в состав главной углеродной цепи (например, цикла), название кислоты строят из названия этой структуры, суффикса **-карбоновая** и слова **кислота**.

Так, систематическое название бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ - *бензолкарбоновая кислота*.

Изомерия карбоновых кислот

Структурная изомерия

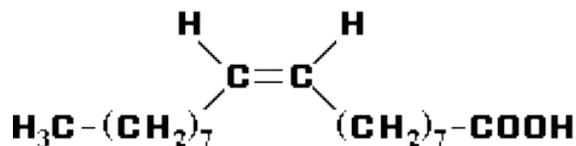
- **изомерия скелета** в углеводородном радикале (начиная с C_4).

- **межклассовая изомерия**, начиная с C_2 .

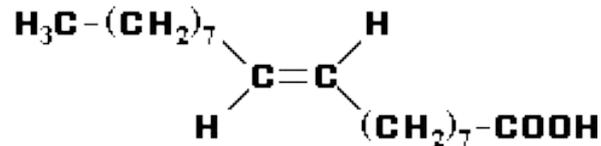
Например, формуле $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ соответствуют 4 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений.

-**Пространственная изомерия**

Возможна **цис-транс** изомерия в случае непредельных карбоновых кислот.



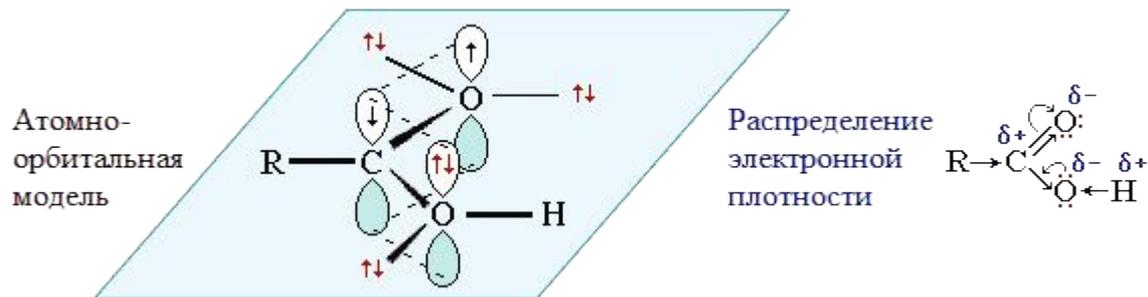
цис-изомер
олеиновая кислота



транс-изомер
элаидиновая кислота

Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения sp^2 -атомов O–C–O.



Электронное строение группы –COOH придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства.

1. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи O–H, что определяет подвижность водородного атома (*кислотные свойства*).

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:

Однако карбоновые кислоты в целом – слабые кислоты: в водных растворах их соли сильно гидролизуются.

2. Пониженная электронная плотность (δ^+) на атоме углерода в карбоксильной группе обуславливает возможность реакций *нуклеофильного замещения* группы -OH.

3. Группа $-\text{COOH}$ за счет положительного заряда на атоме углерода снижает электронную плотность на связанном с ней углеводородном радикале, т.е. является по отношению к нему *электроноакцепторным* заместителем. В случае предельных кислот карбоксильная группа проявляет *-I-эффект*, а в непредельных (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) и ароматических ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$) – *-I* и *-M-эффекты*.

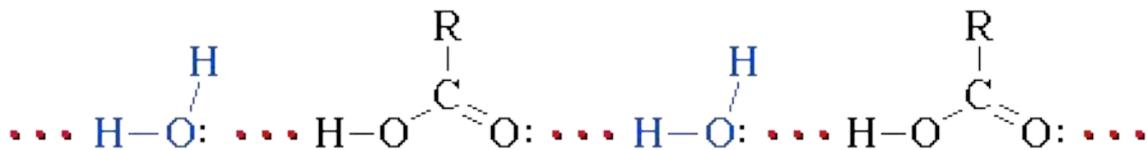
4. Карбоксильная группа, являясь электроноакцептором, вызывает дополнительную поляризацию связи $\text{C}-\text{H}$ в соседнем (α -) положении и увеличивает подвижность α -водородного атома в реакциях замещения по углеводородному радикалу.

Атомы водорода и кислорода в карбоксильной группе $-\text{COOH}$ способны к образованию межмолекулярных водородных связей, что во многом определяет *физические свойства* карбоновых кислот.



Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они существуют в жидком или твёрдом состоянии.

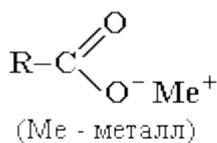
Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



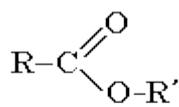
Низшие гомологи C_1 - C_3 смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается. Высшие кислоты, например, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде.

Функциональные производные карбоновых кислот

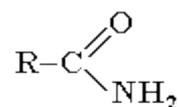
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.



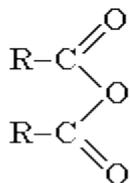
Соли



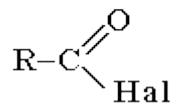
Сложные эфиры



Амиды

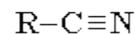


Ангидриды



(Hal - галоген)

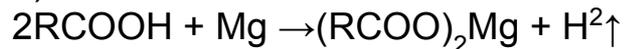
Галогенангидриды



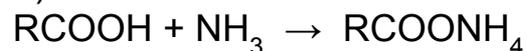
Нитрилы

1. Образование солей происходит при действии на карбоновые кислоты:

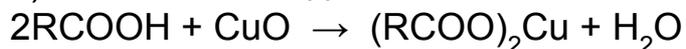
а) активных металлов



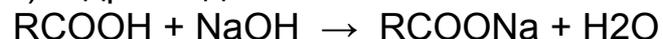
б) аммиака



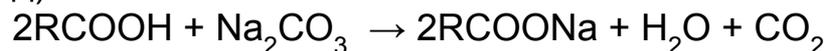
в) основных оксидов



г) гидроксидов металлов и аммония

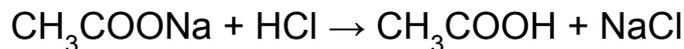


д) солей более слабых кислот

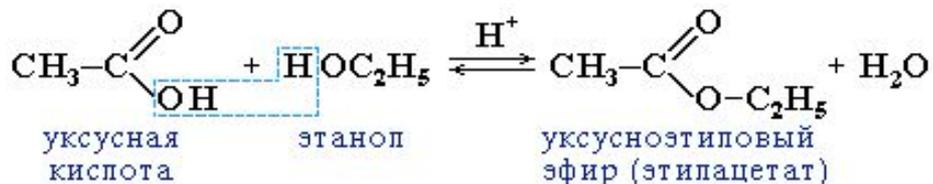


Названия солей составляют из названий остатка RCOO^- (карбоксилат-иона) и металла. Например, CH_3COONa – *ацетат натрия*, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ – *формиат кальция*, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ – *стеарат калия* и т.п.

Более сильные кислоты способны вытеснять карбоновые кислоты из их солей:

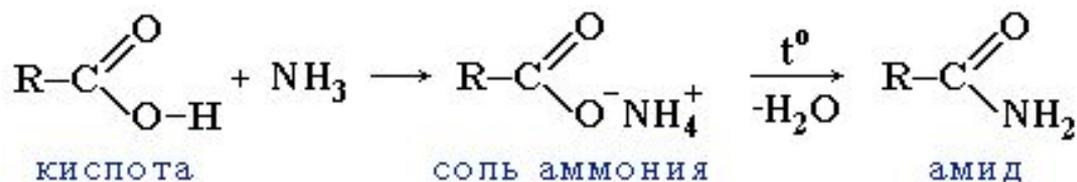


2. Образование сложных эфиров $\text{R-COOR}'$:

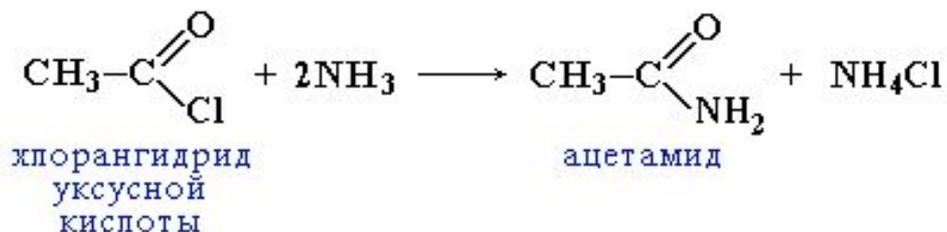


Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации*

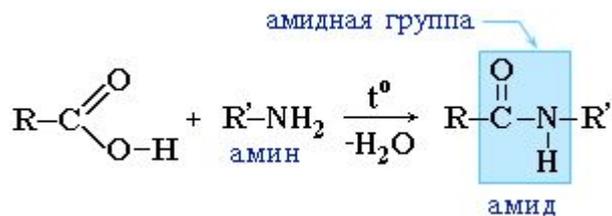
3. Образование амидов:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака (аминами):



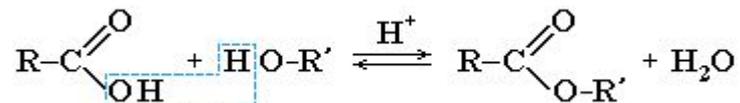
Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей

Сложные эфиры

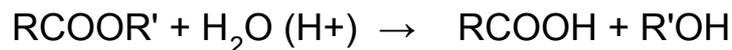
Сложные эфиры карбоновых кислот – соединения с общей формулой R–COOR',

Где R и R' – углеводородные радикалы.

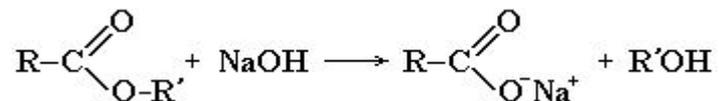
Сложные эфиры могут быть получены при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (реакция этерификации). Катализаторами являются минеральные кислоты.



Реакция этерификации в условиях кислотного катализа обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют гидролизом сложного эфира.



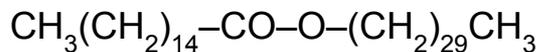
Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO⁻ не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом).



Эта реакция называется омылением сложных эфиров (по аналогии со щелочным гидролизом сложно-эфирных связей в жирах при получении мыла).

Краткие названия сложных эфиров строятся по названию радикала (R') в остатке спирта и названию группы RCOO- в остатке кислоты. Например, этиловый эфир уксусной кислоты CH₃COOC₂H₅ называется этилацетат.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат):



Жиры

Жиры – сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот.



Общее название таких соединений – триглицериды или триацилглицерины, где ацил – остаток карбоновой кислоты -C(O)R.

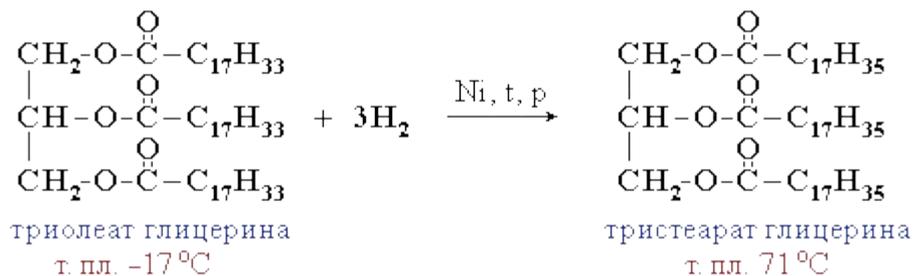
В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных (предельных) кислот (пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и др.) и ненасыщенных (непредельных) кислот (олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, линоленовой $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$ и др.).

Природные кислоты, образующие молекулы жира, имеют неразветвленное строение и содержат четное число углеродных атомов (от 4 до 24). В ненасыщенных кислотах присутствуют связи C=C в цис-форме. Эти особенности строения жиров обусловлены процессами биосинтеза.

Жиры содержатся во всех растениях и животных. Они представляют собой смеси полных сложных эфиров глицерина и не имеют чётко выраженной температуры плавления.

1. Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение – рыбий жир). В твёрдых жирах преобладают остатки насыщенных кислот.
2. Растительные жиры – масла (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.) – жидкости (исключение – кокосовое масло, масло какао-бобов). Масла содержат в основном остатки ненасыщенных (непредельных) кислот.

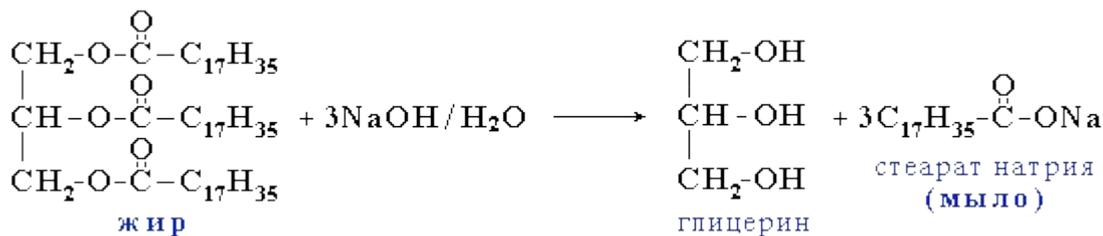
Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (каталитического гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел.



Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, саломас). Маргарин – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих цис-связи C=C, в более устойчивые транс-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков транс-ненасыщенных кислот увеличивает опасность атеросклероза, сердечно-сосудистых и других заболеваний.

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей (или карбонатов щелочных металлов) гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются мыла – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.



Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также омылением.

Высшие карбоновые кислоты можно выделить из мыла действием более сильных кислот.

При длительном хранении жиры портятся (прогоркают). Под действием воздуха, света и микроорганизмов происходит частичный гидролиз жиров с образованием свободных жирных кислот и продуктов их превращения, обычно имеющих неприятный запах и вкус. Срок годности жиров увеличивается при низкой температуре и в присутствии консервантов (чаще всего поваренной соли).

Жиры, содержащие остатки ненасыщенных кислот, способны к окислению по связям $C=C$.

Важное значение имеют так называемые высыхающие масла (льняное, тунговое и др.), которые входят в состав красок и лаков (в частности, олифы). Эти масла отличаются высоким содержанием остатков кислот с двумя или тремя двойными связями и способны к образованию на окрашиваемой поверхности прочной пленки за счет полимеризации по кратным связям под действием кислорода воздуха.