

DM 6 Version B (Centrale/Mines)

RÉVISIONS DE FIN D'ANNÉE

pour le 28/03/2025

Les parties grisées sont facultatives.

Problème I - L'urée

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C. L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

Partie A - Structure

I.A.1. Représenter le schéma de LEWIS de l'urée ainsi que ses formes mésomères.

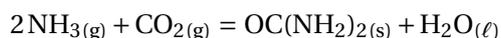
I.A.2. Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

I.A.3. Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard. *Détailler la méthode.*

I.A.4. L'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H^\circ_{\text{urée(s)}} = -33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ lorsque mesurée expérimentalement. Expliquer la différence avec la valeur calculée précédemment.

Partie B - Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement. La réaction de formation de l'urée s'écrit :



I.B.1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

I.B.2. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite, ces grandeurs sont supposées constantes sur l'intervalle de température [280 K; 350 K].

I.B.3. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 50 °C. Déterminer la *température d'inversion*, notée T_i , correspondant à la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

I.B.4. Discuter de l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants tous les autres paramètres.

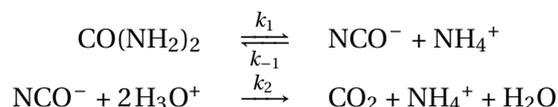
I.B.5. Discuter de l'effet d'une augmentation de pression totale sur l'équilibre étudié en supposant constants tous les autres paramètres.

Dans la suite, on étudie un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K.

I.B.6. Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction à l'équilibre noté $\xi_{\text{éq}}$ et de la pression totale p_{tot} . En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90 % à 323 K. *Le rendement est défini comme le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible.*

Partie C - Décomposition de l'urée dans l'eau

L'urée se décompose dans l'eau chaude en milieu acide selon le mécanisme suivant :



Par hypothèse, toutes les espèces restent dissoutes en solution aqueuse et aucun échange n'a lieu avec l'atmosphère.

I.C.1. Si cette dernière hypothèse n'est pas vérifiée, quel(s) gaz pourrai(en)t être produit(s) lors de la décomposition de l'urée?

I.C.2. Représenter le schéma de LEWIS du cyanate NCO^- .

I.C.3. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du cyanate.

L'hypothèse que l'intermédiaire réactionnel ne soit pas le cyanate mais le carbamate d'ammonium comme dans la réaction décrite en partie précédente, a été émise.

I.C.4. Proposer un mécanisme pour la décomposition de l'urée en passant par un intermédiaire carbamate.

I.C.5. Proposer un protocole permettant de trancher entre les deux hypothèses, sachant que le cyanate et le carbamate précipitent tous deux en présence d'un sel d'argent dissous.

L'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) est supposée valide pour l'ion cyanate.

I.C.6. Exprimer la vitesse de formation du CO_2 en fonction des concentrations en quantité de matière en urée (notée alors u pour alléger l'écriture), en ammonium (notée n) et en H^+ (notée h).

Au sein d'un réacteur fermé, un volume de 950 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (de 0,5 à 1 mol·L⁻¹) est chauffé à une température d'étude de la décomposition de l'urée (entre 85 °C et 100 °C). Une burette automatique, qui permet de maintenir le pH à une valeur de consigne (entre 3,6 et 5,2) par ajout d'une solution concentrée de HCl, est mise en route. Un volume de 50 mL d'une solution d'urée (concentration voisine de 0,2 mol/L) préchauffée à une température où sa vitesse de décomposition est très faible est alors ajouté et l'évolution du volume d'acide ajouté par la burette est suivi au cours du temps.

I.C.7. Montrer que ce protocole permet de considérer que u , n et h sont constantes au cours de l'expérience.

I.C.8. Exprimer alors la concentration en CO_2 dissous (notée c) en fonction de u , n et h ainsi que du temps t .

I.C.9. Préciser sous quelle(s) forme(s) le CO_2 dissous peut être trouvé dans les conditions de pH de l'expérience. En admettant que les valeurs de $\text{p}K_a$ données à 25 °C en annexe changent peu en fonction de la température, montrer que l'existence de la base associée à l'ammonium peut être négligée dans les conditions de l'expérience.

I.C.10. Exprimer la concentration en acide ajouté h_{aj} (c'est-à-dire la concentration qu'aurait eu l'acide ajouté dans le réacteur sans être consommé) en fonction de la concentration en CO_2 dissous.

I.C.11. Expliquer comment déterminer k_1 et le rapport k_{-1}/k_2 .

Partie D - Conversion électrolytique de l'urée en dihydrogène

L'urée peut en principe servir de source d'hydrogène pour les piles à hydrogène. L'urée présente dans l'urine ou les eaux usées peut être utilisée directement (bien que l'urée soit rapidement dégradée par des bactéries). La production d'hydrogène est ici envisagée par électrolyse d'une solution d'urée en milieu basique ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$). L'urée est oxydée à l'anode au potentiel standard de $-0,46 \text{ V}$ (/ ENH), il se dégage du diazote et du dioxyde de carbone qui en milieu basique se retrouve sous forme de carbonate. La réduction de l'eau en milieu basique a lieu à la cathode à un potentiel de $-0,83 \text{ V}$.

I.D.1. Écrire les deux demi-équations ainsi que l'équation de la réaction. Expliquer le principal avantage de ce système par rapport à l'électrolyse de l'eau.

Des études ont montré que l'anode au nickel était un électrocatalyseur nettement supérieur aux métaux nobles comme le platine. En fait il se forme de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s})$ en surface de l'électrode, qui s'oxyde de façon réversible en NiOOH . L'urée s'adsorbe très facilement sur ce dernier.

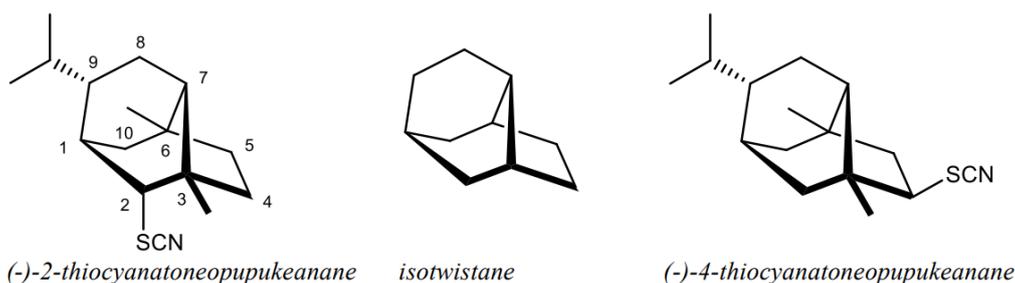
I.D.2. Écrire la réaction d'électro-oxydation de l'urée en faisant intervenir l'électrocatalyseur NiOOH . Écrire également la demi-équation de la réaction permettant de régénérer ce dernier.

I.D.3. L'électrolyse est effectuée avec une différence de potentiel de $1,5 \text{ V}$. En prenant un prix de l'électricité à 10 centimes d'euros le kWh, calculer le prix du kilogramme de dihydrogène produit par électrolyse de l'urée si son rendement était de 100% .

Problème II - Synthèse du (\pm)-2-thiocyanatoneopupukeanane

Le ($-$)-2-thiocyanatoneopupukeanane et le ($-$)-4-thiocyanatoneopupukeanane sont des composés qui ont été isolés en 1991 à partir d'éponges de la région d'Okinawa (Japon) et de Pohnpei (Micronésie).

Les thiocyanatoneopupukeananes sont intéressants à plus d'un titre. D'une part, certains de ces composés ont montré une activité sélective contre des tumeurs solides. D'autre part, les composés naturels comportant le groupe thiocyanato ($-\text{SCN}$) sont extrêmement rares. Enfin, de par leur motif isotwistane remarquable, ces molécules sont des cibles synthétiques intéressantes.



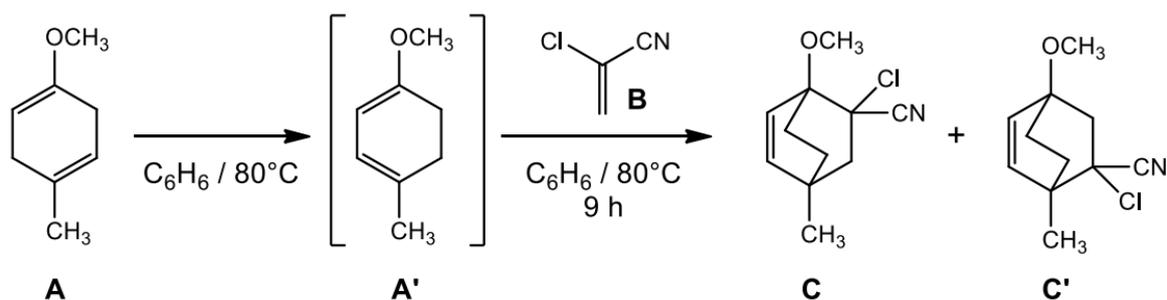
II.1. Indiquer la relation d'isomérisie reliant les molécules de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et de (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane. Justifier.

II.2. Indiquer ce que signifie le symbole « - » dans le nom (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane.

II.3. Identifier les atomes de carbones stéréogènes (asymétriques) de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane.

II.4. Déterminer, en justifiant, le stéréodescripteur R ou S de l'atome de carbone n° 2 de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane.

Dans du benzène, du 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,4-diène **A** et du 2-chloroacrylonitrile **B** sont introduits, puis le milieu est porté au reflux pendant 9 h. Dans le milieu réactionnel, **A** s'isomérisie facilement en 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,3-diène **A'** qui réagit ensuite avec **B** pour donner **C** et **C'** avec un rendement global de 72 %.



II.5. Nommer la réaction qui se produit entre **A'** et **B**.

II.6. Expliquer pourquoi l'isomérisation de **A** en **A'** est qualifiée de « facile ».

Expérimentalement, la réaction précédente est très fortement régiosélective puisque dans le mélange final se trouvent plus de 99,9 % de **C** et moins de 0,1 % de **C'**.

II.4. À l'aide du document II.1 ci-après, proposer une explication au fait que davantage de **C** soit obtenu que de **C'**. Détailler soigneusement la démarche suivie, sachant que les électrons des systèmes π sont au nombre de 10 pour la molécule **A'** et au nombre de 6 pour la molécule **B**.

Document II.1 :

La réaction entre **A'** et **B** est supposée être analogue à la réaction « modèle » entre **A''** (dont la structure est voisine de **A'**) et **B** (voir ci-dessous). Ces deux réactions (entre **A'** et **B** d'une part et entre **A''** et **B** d'autre part) sont supposées sous contrôle cinétique orbitalaire.

Les orbitales moléculaires Ψ_i des système de **A''** et **B**, obtenues par la méthode dite « HÜCKEL

simple » sont détaillées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques $(2p_z)_j$ des atomes de chaque molécule, notées Φ_j .

Dans une molécule de **A''**, chaque groupe méthyle est considéré comme un hétéro-atome apportant deux électrons au système π , engagés dans la structure électronique par une seule « orbitale atomique ». L'atome d'oxygène intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π . Dans une molécule de **B**, l'atome de chlore intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π . De plus, les atomes de carbone et d'azote du groupe $-C\equiv N$ apportent chacun un électron au système π .

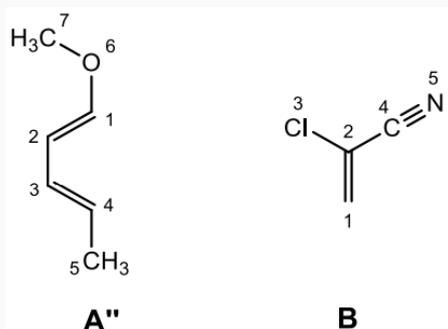
α représente l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone, β l'intégrale de résonance pour une liaison carbone-carbone (on précise que $\alpha < 0$ et $\beta < 0$). Le coefficient c_{ij} représente le coefficient de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome numéroté j dans l'orbitale moléculaire Ψ_i .

• Orbitales moléculaires de **A''**

	énergie	coefficient c_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i''						
		atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
Ψ_1''	$\alpha + 2,89\beta$	-0,24	-0,10	-0,04	-0,02	-0,01	-0,76	-0,59
Ψ_2''	$\alpha + 2,29\beta$	-0,04	-0,11	-0,21	-0,37	-0,90	0,02	0,05
Ψ_3''	$\alpha + 1,67\beta$	-0,40	-0,43	-0,32	-0,10	0,21	-0,30	0,64
Ψ_4''	$\alpha + 1,31\beta$	-0,04	-0,42	-0,51	-0,25	0,26	0,46	-0,47
Ψ_5''	$\alpha + 0,36\beta$	-0,51	-0,41	0,36	0,54	-0,23	0,28	-0,12
Ψ_6''	$\alpha - 0,77\beta$	0,60	-0,32	-0,35	0,59	-0,15	-0,18	0,05
Ψ_7''	$\alpha - 1,66\beta$	-0,40	0,59	-0,58	0,38	-0,07	0,09	-0,02

• Orbitales moléculaires de **B**

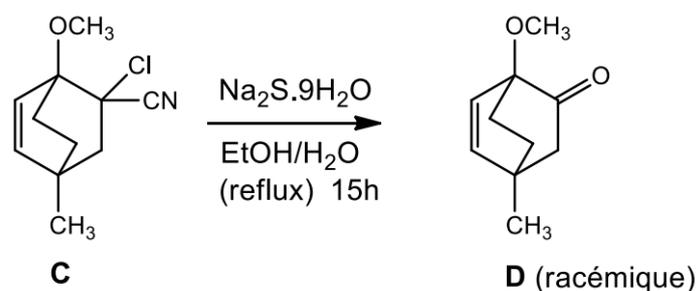
	énergie	coefficient c_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i				
		atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5
Ψ_1	$\alpha + 2,16\beta$	0,16	0,35	0,88	0,24	0,16
Ψ_2	$\alpha + 1,67\beta$	-0,22	-0,37	0,45	-0,57	-0,54
Ψ_3	$\alpha + 0,80\beta$	-0,62	-0,50	0,17	0,15	0,57
Ψ_4	$\alpha - 0,51\beta$	-0,63	0,32	-0,05	0,48	-0,52
Ψ_5	$\alpha - 1,61\beta$	-0,39	-0,63	0,07	0,60	-0,31



II.7. Les produits **C** et **C'** comprennent en fait chacun 4 stéréoisomères : représenter les 4 stéréoisomères obtenus pour **C** en expliquant leur formation.

II.8. Préciser si le mélange correspondant à **C** est optiquement actif. Justifier.

Lors de l'hydrolyse basique de **C**, le motif chloronitrile est converti en groupe carbonyle (le détail de cette réaction n'est pas étudié ici) : **D** est ainsi obtenu sous forme d'un racémique avec un rendement de 75 %.

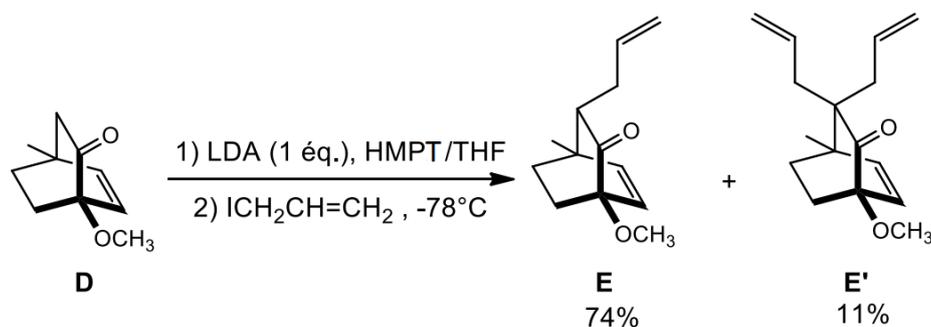


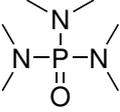
Le spectre RMN ^1H du composé **D** présente les signaux rassemblés dans le tableau suivant.

δ / ppm	intégration	multiplicité	constante de couplage J / Hz
1,27	3H	s	-
1,35–2,20	6H	m	-
3,45	3H	s	-
6,05	1H	d	8,6
6,22	1H	d	8,6

II.9. Attribuer chaque signal du spectre RMN ^1H de **D**. Justifier les attributions.

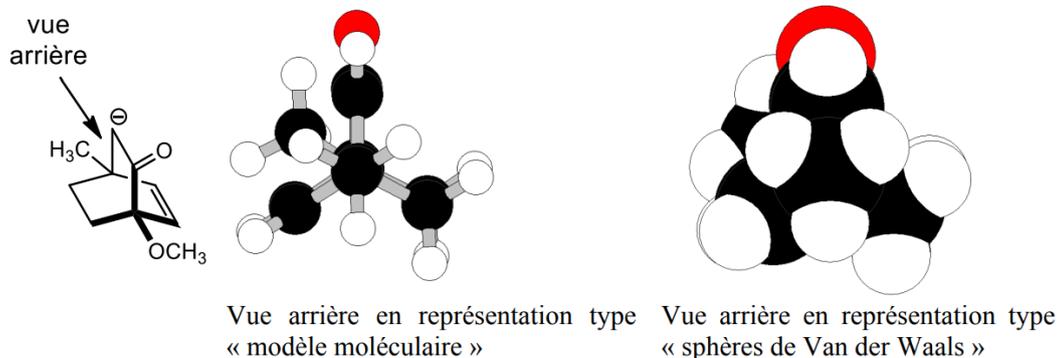
Dans la suite de la synthèse, par commodité de lecture, un seul énantiomère pour les composés suivants (**E**, **E'**, **F**, etc.) qui sont tous racémiques est représenté. Un équivalent de diisopropylamide de lithium (LDA) est ajouté à la cétone **D** en solution dans un mélange tétrahydrofurane (THF) / hexaméthylphosphoramide (HMPT) puis un équivalent de 3-iodopropène à -78°C suivi du réchauffement jusqu'à température ambiante. La cétone allylée **E** est obtenue avec un rendement de 74 % ainsi que la cétone bis-allylée **E'** avec un rendement de 11 %.



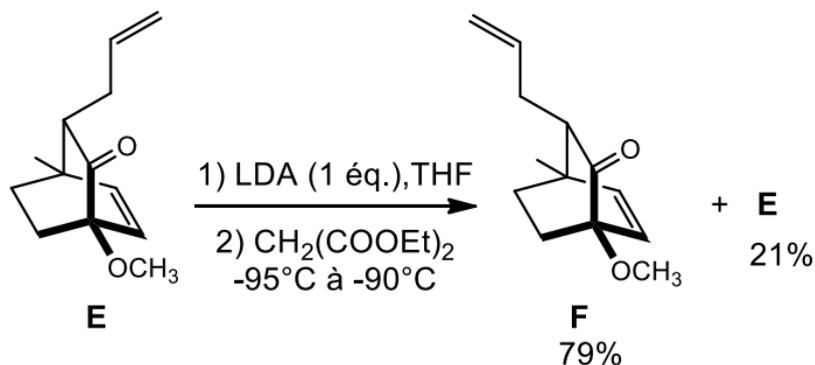
solvant	structure	$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	moment dipolaire μ / D à 25°C
HMPT		7,20	235	5,54
THF		-108,4	66,0	1,75

Précisions : les données de température de changement d'état sont établies sous une pression de 1 bar ; la définition du Debye est telle que $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{30} \text{ C} \cdot \text{m}$

- II.10.** Proposer des catégories pour les solvants THF et HMPT.
- II.11.** Expliquer la raison pour laquelle il n'est pas envisageable d'effectuer la réaction $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E} + \mathbf{E}'$ en utilisant le HMPT comme seul solvant.
- II.12.** Le moment dipolaire du HMPT est particulièrement grand ($\mu = 5,54 \text{ D}$). Expliquer.
- II.13.** Proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation des composés \mathbf{E} et \mathbf{E}' .
- II.14.** À l'aide des représentations de l'anion issu de \mathbf{D} ci-après, proposer une explication au fait que \mathbf{E} est le composé majoritaire par rapport à son stéréoisomère \mathbf{F} dont il est question par la suite.



Pour préparer la cétone allylée \mathbf{F} , stéréoisomère de \mathbf{E} , l'énolate de lithium est formé à partir de \mathbf{E} , avec un équivalent de LDA, puis est fait réagir avec du malonate de diéthyle $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$ dans le THF entre -95 et -90°C . Un mélange composé de 79 % de \mathbf{F} et 21 % de \mathbf{E} est obtenu.

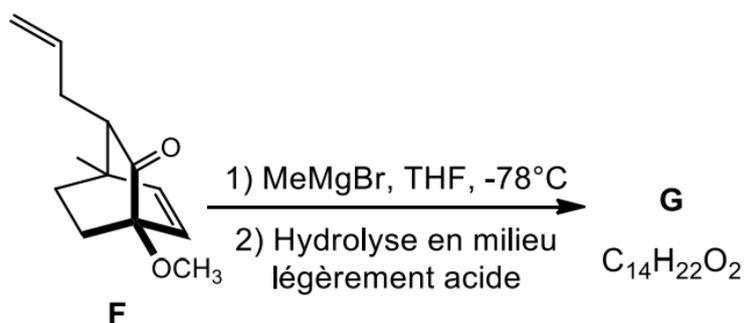


II.15. Préciser si cette réaction est sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique.

II.16. E est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a \approx 20$ et le malonate de diéthyle est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a \approx 13$. Expliquer une telle différence de valeurs de pK_a .

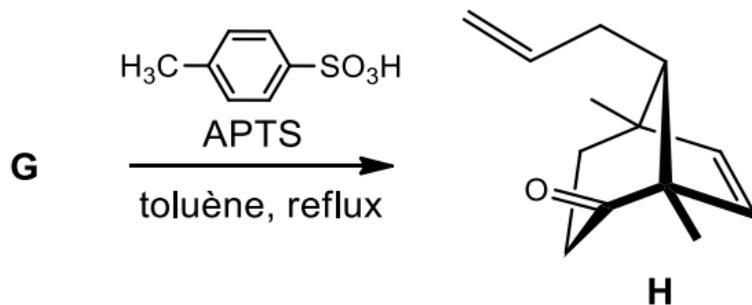
II.17. Expliquer le fait que F soit le produit majoritaire.

La cétone F réagit avec du bromure de méthylmagnésium dans le THF à -78°C et l'alcool G est obtenu comme produit majoritaire avec un rendement de 76 % à partir de E.

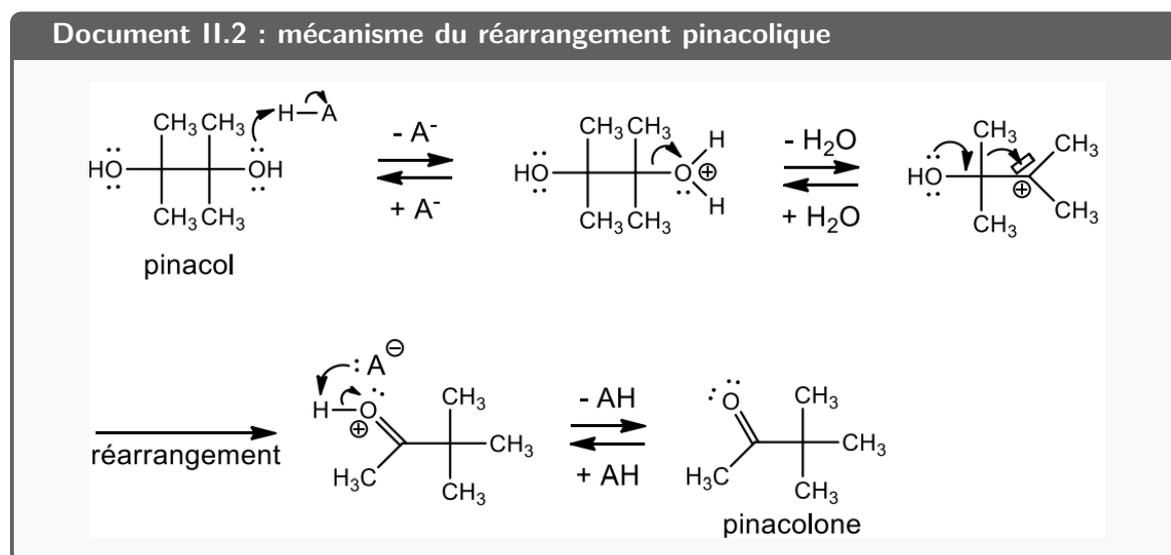


II.18. Proposer une structure pour l'alcool G.

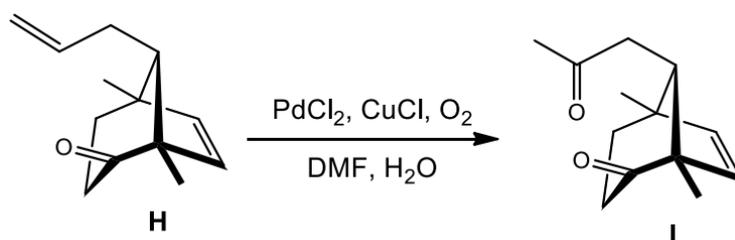
L'alcool G est ensuite dissous dans du toluène puis mis au reflux pendant 1h30 avec une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique ou APTS (0,3 éq.). Un réarrangement de type « pinacolique » de G donne H, un des intermédiaires clés pour cette synthèse, avec un rendement de 96 %.



II.19. À l'aide du document II.2, proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **G** à **H**.

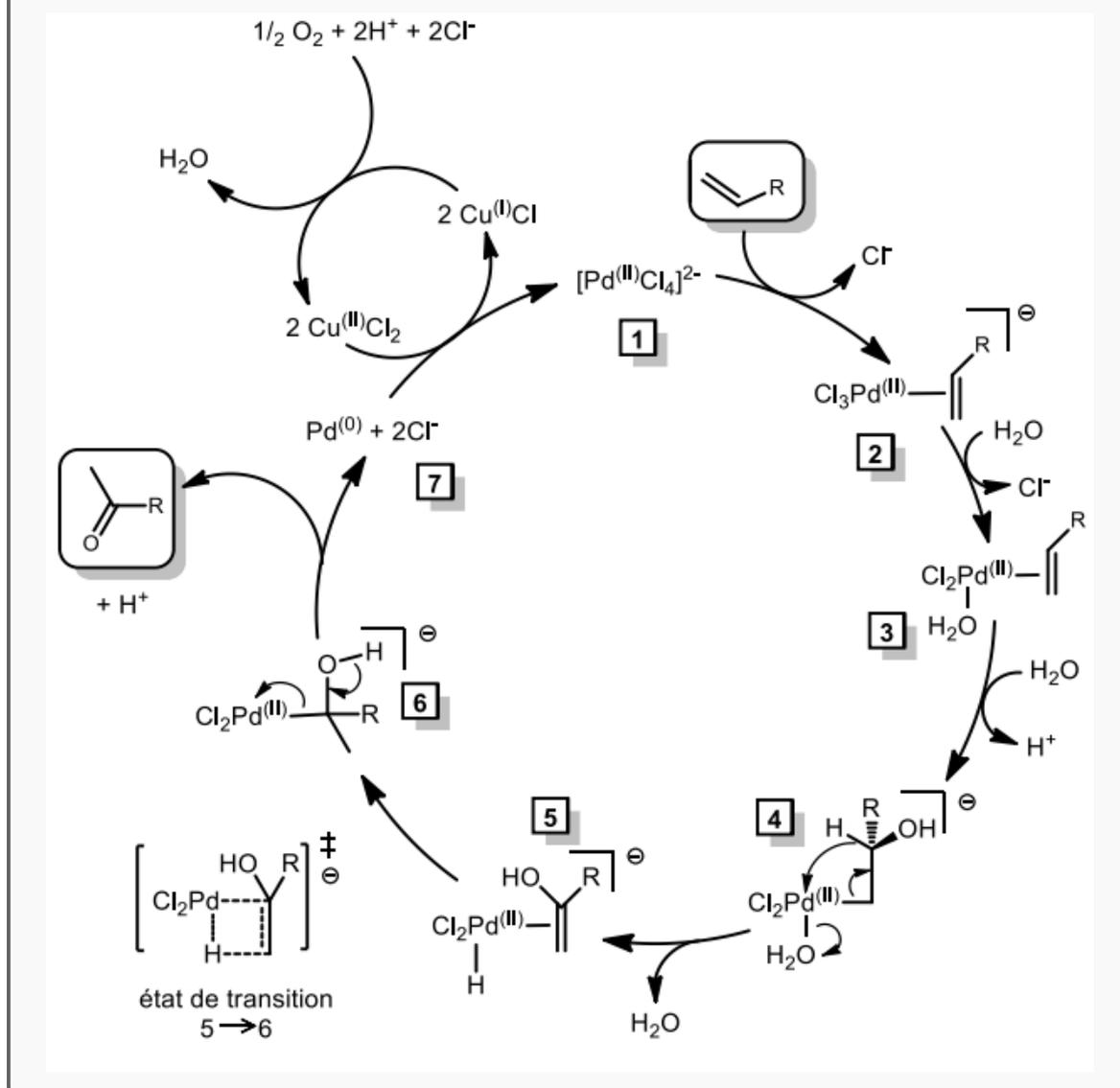


L'oléfine terminale de **H** est transformée en la cétone méthylée de **I** avec un rendement de 93 % par une oxydation catalytique de WACKER-TSUJI (traitement avec du chlorure de palladium (II) en quantité catalytique, du chlorure de cuivre (I) et du dioxygène dans le DMF aqueux).



Dans le milieu réactionnel, le PdCl_2 initial est intégralement converti en PdCl_4^{2-} dès le début de la réaction. La description du cycle catalytique de l'oxydation de WACKER-TSUJI est fourni dans le doc II.3.

Document II.3 : cycle catalytique de l'oxydation de Wacker-Tsuji

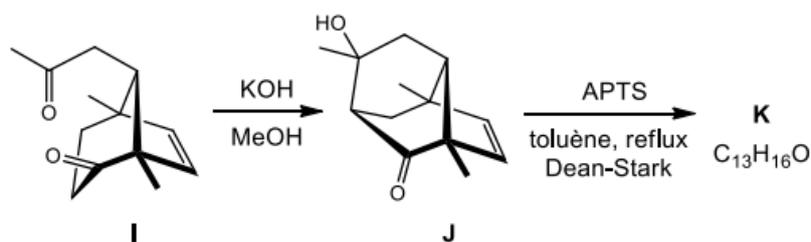


II.20. Identifier le catalyseur de l'oxydation de WACKER-TSUJI. Justifier.

II.21. Nommer les étapes 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 5 \rightarrow 6 et 6 \rightarrow 7.

II.22. Établir l'équation de la réaction donnant **I** à partir de **H** à partir du cycle catalytique fourni. Des notations simplifiées (comme $\text{R}-\text{CHC}=\text{CH}_2$ ou $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$) peuvent être utilisées.

I est ensuite traité par KOH (4 équivalents) dans le méthanol à température ambiante pendant 1 h. Le composé **J** formé est mis ensuite à réagir dans le toluène à reflux avec de l'acide paratoluènesulfonique ou APTS (0,5 équivalent) dans un montage contenant l'appareil de DEAN-STARK. La diénone tricyclique **K** est obtenue avec un rendement de 68 % à partir de **I**.

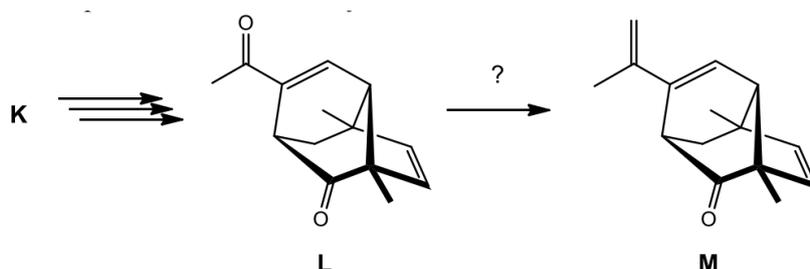


II.23. Proposer un mécanisme pour expliquer la transformation de **I** en **J**.

II.24. Donner la structure du composé **K**.

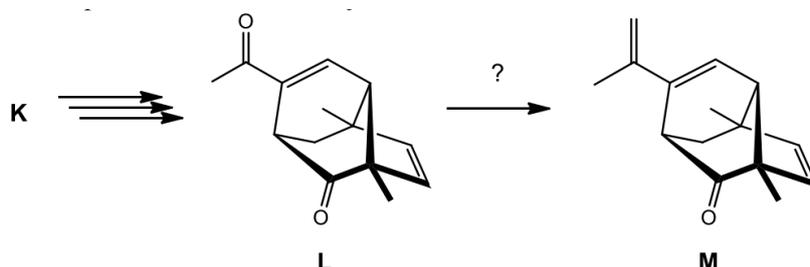
II.25. Proposer un mécanisme pour la transformation de **J** en **K** en précisant l'intérêt de l'utilisation d'un montage contenant l'appareil de DEAN-STARK.

Le composé **K** est ensuite transformé en **L** à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici. Le composé **L** est ensuite transformé en **M**.



II.26. Proposer des réactifs et des conditions expérimentales pour passer de **L** à **M**.

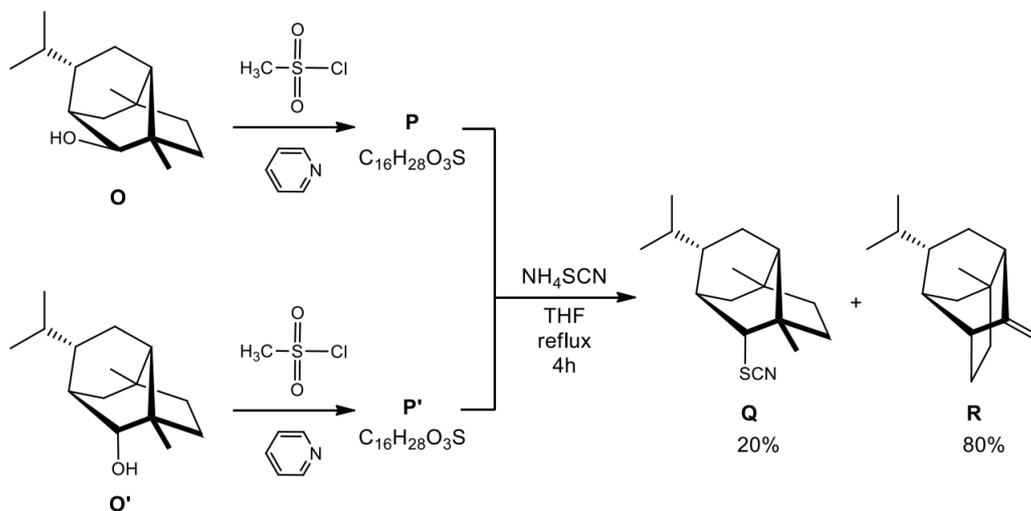
La réduction de **M** par LiAlH_4 dans le THF à -100°C donne deux alcools stéréoisomères **N** et **N'** avec des rendements respectifs de 85 % et 5 % (la réaction donne d'autres sous-produits non développés ici). Le composé **N** est ensuite transformé en **O**.



II.27. Donner la structure des composés **N** et **N'**.

II.28. Proposer des conditions expérimentales pour transformer **N** en **O**. La justification de la stéréochimie au niveau de l'atome de carbone n° 9 de **O** n'est pas demandée.

Le composé **O** réagit ensuite avec du chlorure de mésyle (*chlorure de méthanesulfonyle*) en présence de pyridine : un composé **P** de formule moléculaire $C_{16}H_{28}O_3S$ est obtenu. L'ajout au composé **P** de thiocyanate d'ammonium donne un mélange composé de (\pm)-2-thiocyanato*neopu*-pukeanane **Q** et de composé **R** en proportions 1 :4 (rendement global de 75 % à partir de **O**). En appliquant la même séquence réactionnelle au composé **O'**, stéréoisomère de **O**, le même mélange de produits que précédemment est obtenu : 20 % de **Q** et 80 % de **R**.



II.29. Donner la structure des composé **P** et **P'**. Préciser l'intérêt de cette étape.

II.30. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation des composés **Q** et **R**, compatibles avec les résultats expérimentaux.

Données

- Masses molaires et numéros atomiques :

élément	H	C	N	O	P
numéro atomique	1	6	7	8	15

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}$
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$
- Enthalpies standard de sublimation du carbone : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}(\text{gr})}^\circ = 720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de sublimation de l'urée : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{urée}(\text{s})}^\circ = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de dissociation de liaison à 25 °C :

liaison	H-H	C-N	N-H	C=O	O=O	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	431	293	389	735	494	946

- Enthalpies standard de formation et entropie molaire standard à 25 °C :

espèce chimique	NH _{3(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(ℓ)	OC(NH ₂) _{2(s)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46,1	-393,5	-285,8	-333,2
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	192,3	213,6	69,9	104,6

- Constantes d'acidité ζ 25 °C :

couple	H ₂ CO _{3(aq)} /HCO _{3(aq)} ⁻	HCO _{3(aq)} ⁻ /CO _{3(aq)} ²⁻	NH _{4(aq)} ⁺ /NH _{3(aq)}
pK_a	6,4	10,3	9,2

- Table de déplacements chimiques en RMN ¹H :

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
(CH ₃) ₄ Si (référence)	0	-CH-O-	3,5 – 4,5
-C-CH ₃	0,8 – 1	-O-H (alcool)	1 – 6 (large)
-C-CH ₂ -C-	1,3 – 1,5	-CH=CH-	5,0 – 6,8
-CH-C=C-	1,6 – 2,2	-CHO (aldéhyde)	9,5 – 9,9
-CH-C(O)-	2,5 – 2,7	-CO ₂ H	10,5 – 12,5