

Devoir surveillé 3 – 17 novembre 2012 :

Chimie organique

Cinétique et Thermodynamique PCSI

Consignes :

- ✓ Rédiger les différents problèmes sur des copies différentes
- ✓ **Encadrer les formules littérales, souligner les résultats numériques** pour qu'ils soient pris en compte.
- ✓ Écrire les résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs adapté et **l'unité correcte**.
- ✓ Un point attribué d'office à celui qui écrit entre la question 1 et la question 2 du premier problème, avoir lu l'ensemble des consignes en entier.
- ✓ **Justifier brièvement** les réponses. Préférer donner des mots clés plutôt que des phrases sans fin.

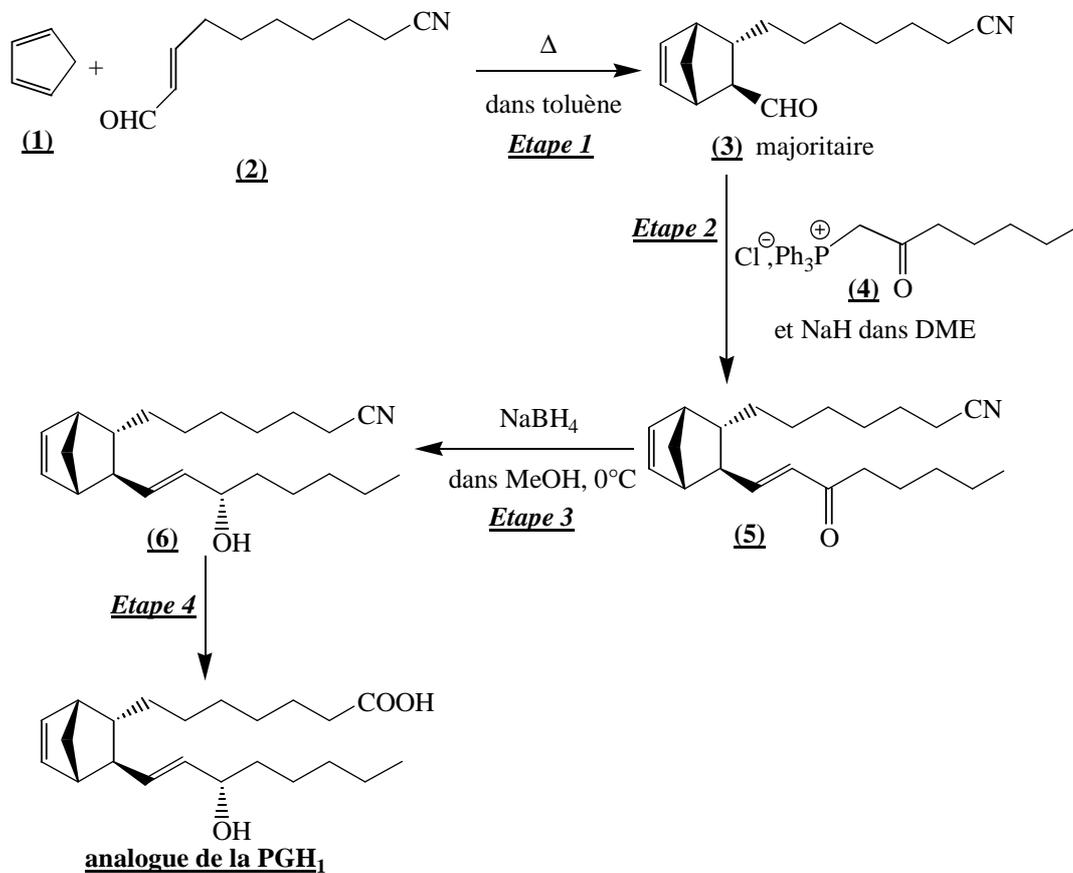
1. Réaction de Diels-Alder

En 1990, E. J. COREY reçoit le Prix NOBEL de chimie pour son apport au développement de la théorie et de la méthodologie en synthèse organique.

Grâce à ses méthodes originales, il a pu synthétiser plus d'une centaine de produits naturels importants. Les synthèses totales les plus intéressantes concernent des produits d'intérêts médicaux comme par exemple les prostaglandines et leurs analogues.

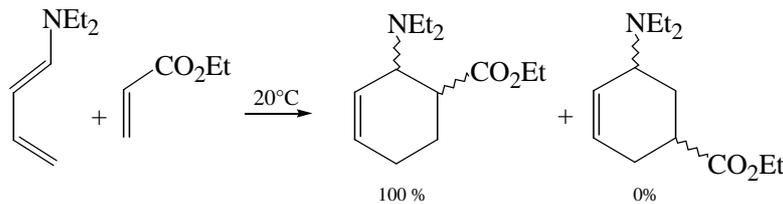
Nous nous intéressons ici à la synthèse d'un analogue de la prostaglandine PGH₁ publiée en 1971.

La synthèse (légèrement simplifiée) se déroule de la façon suivante :



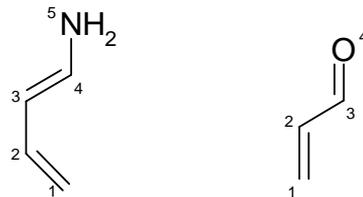
La première étape met en jeu une réaction de **DIELS-ALDER**. Cette réaction entre un diène et un alcène fut découverte en 1928 par O. DIELS et K. ALDER. L'importance de cette réaction en synthèse fut saluée par l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1950 à ces deux chercheurs.

- 1.** Quel est le produit obtenu si l'on chauffe un mélange équimolaire de buta-1,3-diène et d'éthène (ou éthylène)? Montrer par des flèches les déplacements des électrons au cours de cette étape (= le « mécanisme »).
- 2.** On s'intéresse aux produits obtenus lors de l'addition de deux alcènes isomères de configuration sur le buta-1,3-diène.
 - a.** Lorsque l'on fait réagir le buta-1,3-diène sur le (*E*)-pent-2-ène, on obtient un mélange racémique. Quels sont les produits obtenus?
 - b.** Quel(s) produit(s) obtient-on si l'on part du (*Z*)-pent-2-ène?
 - c.** Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre les produits obtenus aux deux questions précédentes? Comment qualifie-t-on ce type de réaction?
- 3.** Cette réaction est aussi fortement **régiosélective**. Même si ce n'est pas une réaction ionique, on peut, **dans certains cas**, prévoir la formation préférentielle d'un isomère en examinant les charges présentes dans la forme mésomère chargée la plus représentative du diène et de l'alcène. On veut justifier la régiosélectivité observée dans la réaction suivante (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie) :

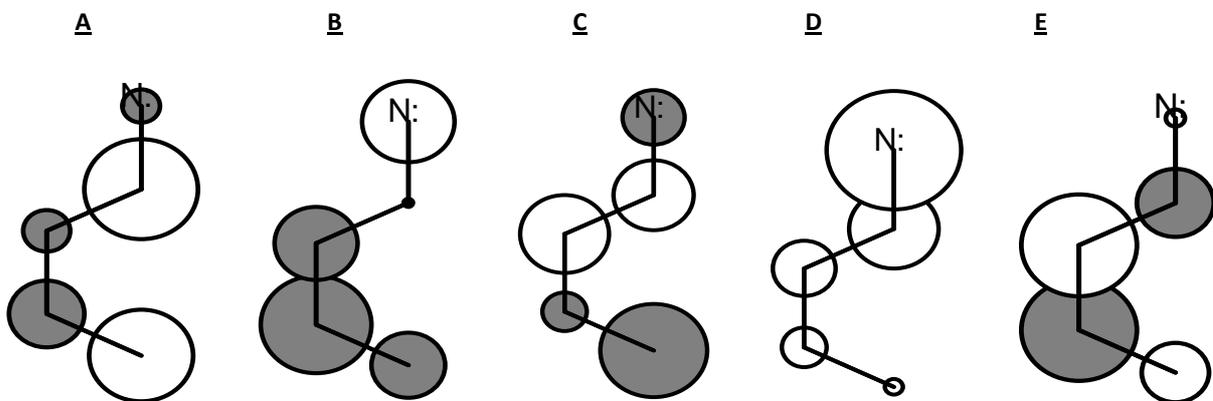


- a.** Quels sont les effets électroniques (inductifs et mésomères) des groupements $-NEt_2$ et $-CO_2Et$?
- b.** Quelle est pour chaque réactif la forme mésomère chargée la plus représentative? Expliquer alors la régiosélectivité observée.

On modélise ces deux molécules précédentes par les deux molécules représentées ci-après :



- c.** La méthode de Hückel a permis de calculer les énergies et les OM du système π de la molécule modèle de gauche. Les énergies trouvées sont les suivantes : $\alpha - 0,7 \beta$ / $\alpha + 2,0 \beta$ / $\alpha + 0,4 \beta$ / $\alpha - 1,7 \beta$ / $\alpha + 1,4 \beta$. Les représentations des OM sont données ci-après. Chacune est associée à une lettre de A à E.



Associer chaque représentation (A à E) son énergie. Vous justifierez la démarche utilisée et présenterez votre conclusion sous la forme d'un tableau (colonne 1 : énergies classées par ordre décroissant, colonne 2 : OM associée).

d. Les coefficients des OA dans les OM A à E de la molécule modèle de gauche sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Energie	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	N(5)
$\alpha + 2,0 \beta$	0,1179	0,2365	0,3568	0,4795	0,7569
$\alpha + 1,4 \beta$	-0,4240	-0,6092	-0,4512	-0,0391	0,4939
$\alpha + 0,4 \beta$	-0,5964	-0,2585	0,4843	0,4685	-0,3514
$\alpha - 0,7 \beta$	0,5732	-0,4170	-0,2699	0,6133	-0,2203
$\alpha - 1,7 \beta$	0,3494	-0,5764	0,6014	-0,4158	0,1056

Les énergies et les coefficients des OA des OM de l'autre molécule (propenal) sont donnés dans le tableau ci-après :

Energie	C(1)	C(2)	C(3)	O(4)
$\alpha + 1,9 \beta$	0,2280	0,4285	0,5774	0,6565
$\alpha + 1,0 \beta$	-0,5774	-0,5774	0	-0,5774
$\alpha - 0,35 \beta$	-0,6565	0,2280	0,5774	-0,4285
$\alpha - 1,5 \beta$	0,4285	-0,6565	0,5774	-0,2280

Prévoir la régioisomère majoritaire formé sous contrôle frontalier de la réaction. Le résultat est-il concordant avec le résultat expérimental ?

4. Dans la première étape de la synthèse de PGH_1 proposée par Corey, peut-on dire si le groupement $-\text{CHO}$ est issu d'une approche endo ou exo ? Faire un schéma clair de l'approche des deux réactifs conduisant à ce produit. On pourra résumer par un « R » la chaîne carbonée terminée par le groupement nitrile $-\text{CN}$.

2. Cinétique en phase gaz

Nous étudions la dissociation du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$, composé peu stable, qui se dissocie totalement au-delà de 500 K selon la réaction d'équation :



Cette réaction est suivie en mesurant au cours du temps, la pression totale P dans une enceinte de volume V constant et maintenue à une température constante égale à $T = 573,15 \text{ K}$. A la date $t = 0$, on a introduit dans l'enceinte préalablement vidée de tout gaz, une quantité de matière n_0 de chlorure de sulfuryle gazeux.

L'expérience a conduit aux résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	60,00
P (Pa)	100,0	118,1	132,7	145,0	154,7	163,0	169,6

Nous noterons ξ l'avancement de la réaction à la date t. Nous supposons que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorure de sulfuryle. La constante de vitesse de la réaction sera notée k.

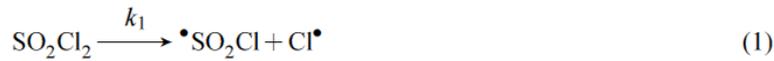
- Relier n_0 à la pression initiale p_0 dans l'enceinte.
- Exprimer ξ en fonction de la pression P, P_0 , V, R et T.
- Montrer que la pression P dans l'enceinte vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP}{dt} + kP = 2kP_0$$

- Résoudre cette équation différentielle. Proposer une représentation graphique des résultats permettant de valider la supposition d'un ordre 1.
- Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi. En déduire la valeur de la constante de vitesse k.
- Définir et calculer le temps de demi-réaction à la température T.

7. Le temps de demi-réaction est divisé par 2 à la température $T_2 = 582,30$ K. En déduire l'énergie d'activation E_a (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de la réaction.

Pour cette réaction, le mécanisme suivant a été proposé :

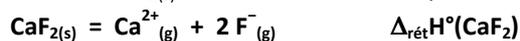


8. Ce mécanisme correspond-il à une réaction par stade ou à une réaction en chaîne ? Dans ce dernier cas, indiquer la nature des différentes étapes du mécanisme.
9. En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires, donner la loi de vitesse de la réaction. Est-elle en accord avec la supposition précédente? Si oui, relier la constante de vitesse k avec les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et k_4 des actes élémentaires.
10. On suppose que la longueur de chaîne est très supérieure à 1, c'est-à-dire que la vitesse de l'acte élémentaire n° 1 est négligeable devant celle de l'acte élémentaire n° 2. Que devient l'expression de la loi de vitesse?
11. Montrer que dans ce cas la constante de vitesse k obéit à la loi d'ARRHENIUS et exprimez l'énergie d'activation globale E_a en fonction des énergies d'activation E_{a_i} associées aux constantes de vitesse k_i des actes élémentaires.

Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

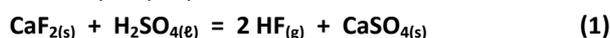
3. Thermodynamique chimique

1. L'énergie réticulaire du difluorure de calcium $\text{CaF}_{2(s)}$ est assimilée à l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



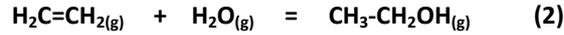
- a) Rappeler la définition des énergies de première et deuxième ionisation du calcium, notées I_1 et I_2 . Expliquer pourquoi $I_1 < I_2$. On rappelle que $Z(\text{Ca}) = 20$.
- b) Préciser l'état standard de référence de l'élément calcium et celui de l'élément fluor à 298 K.
- c) Écrire la réaction de formation du difluorure de calcium solide à 298 K.
- d) Donner la définition de l'enthalpie standard de formation du difluorure de calcium solide à 298 K.
2. Dans cette question, les enthalpies standard de réaction seront supposées indépendantes de la température dans l'intervalle $[0 \text{ K} - 300 \text{ K}]$.
- a) A l'aide d'un cycle thermodynamique, déterminer l'énergie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}\text{H}^\circ(\text{CaF}_2)$ à 298 K en fonction de I_1 , I_2 , A , $L_s(\text{Ca})$, $\Delta_f\text{H}^\circ(\text{CaF}_2(s))$ et D ; calculer sa valeur. On appelle A l'affinité électronique du fluor; L_s l'enthalpie standard de sublimation du calcium et D l'énergie de dissociation de la liaison F-F.
- b) Comparer la valeur obtenue à celles de CaCl_2 , CaBr_2 et CaI_2 . Proposer une explication.
3. L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique anhydre liquide. Ces deux réactifs, préalablement préchauffés à la température de 573 K sous un bar, sont introduits dans un four tournant, lui-même maintenu à la même température par un chauffage externe. Le four est cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre).

La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire :



Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K, puis à 573 K. Commenter les deux valeurs numériques.

4. 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique, tous deux initialement à 298 K, sont traités dans le réacteur présenté en 3. On donne à 573 K, la constante d'équilibre associée à (1) : $K^\circ = 1,75 \cdot 10^5$.
- Déterminer l'état final dans le réacteur, en négligeant le volume occupé par les solides.
 - Qu'en serait-il si l'on tenait compte du volume des solides (évalué à environ 200 L) ?
 - Le chauffage des réactifs et du réacteur est réalisé par un chauffage externe au fuel ou au gaz naturel. Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer à la température de 573 K, puis celui reçu par le système pour la transformation en produits à 573 K.
5. Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (2), de constante d'équilibre $K^\circ(400\text{ K}) = 0,236$:



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène consommée à l'équilibre.

- Etablir un tableau d'avancement pour cette réaction, faisant intervenir α .
- Exprimer la constante d'équilibre K_2° en fonction de α .
- On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les capacités calorifiques molaires $C_{p,m}^\circ$:

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$C_{p,m}^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Éthylène gazeux	52,3	43,7
Éthanol gazeux	-235,1	65,0
Eau gazeuse	-241,8	33,5

Écrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.

- Calculer l'enthalpie standard à 400 K.
- Calculer la valeur de α .

- f) Élévation maximale de température dans le réacteur

On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé **adiabatique**, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée **totale** dans cette question.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_{p,\text{réacteur}}$, vaut $500 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

- Quelle fonction d'état, U, H, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.
- Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, ΔT_{max} , l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol.
- Calculer la variation maximale de température ΔT_{max} .

Élément (composé)	Symbole	Z	Masse atomique molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Rayon ionique (pm)
Azote	N	7	14,0	
Calcium	Ca	20	40,1	
Carbone	C	6	12,0	
Chlore	Cl	17	35,5	
Fluor	F	9	19,0	
Hydrogène	H	1	1,0	
Oxygène	O	8	16,0	
Sodium	Na	11	23,0	
ion fluorure	F^-			136
ion calcium	Ca^{2+}			99

Données thermodynamiques (à 298 K)

Élément (composé)	CaF _{2(s)}	Ca _(s)	HF _(g)	F _{2(g)}	H _{2(g)}	H ₂ SO _{4(l)}	CaSO _{4(s)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1228,0	0	- 271,1	0	0	- 814,0	- 1430,0
Entropie molaire standard S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	68,5	41,6	173,7	202,8	130,7	156,9	108,5
Capacité calorifique molaire standard C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	67,0	25,9	29,1	31,3	28,8	138,9	100,0
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	78,1	40,1	20,0	38,0	2,0	98,0	136,0

Energie réticulaire

Composé	CaCl _{2(s)}	CaBr _{2(s)}	CaI _{2(s)}
Energie réticulaire $\Delta_{\text{rét}} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	2258	2176	2074

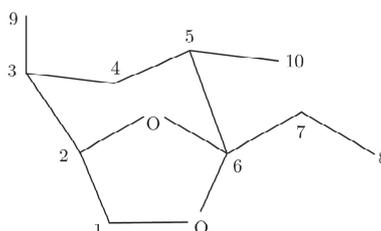
Grandeurs atomiques

Élément	Energie de première ionisation I_1 (kJ.mol ⁻¹)	Energie de deuxième ionisation I_2 (kJ.mol ⁻¹)	Affinité électronique A (kJ.mol ⁻¹)
Ca	589,8	1145,0	
F	1681,0	3374,2	343,0

Energie de dissociation de la liaison F-F : $D = 155,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Enthalpie standard de sublimation du calcium : $L_S(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4. Spectroscopies

La δ -multistriatine est la phéromone sexuelle d'une variété de coléoptères parasitant les ormes européens. L'élucidation de sa structure a conduit à la représentation chaise suivante :

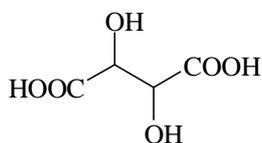


Le spectre de RMN ¹H de ce composé présente les signaux suivants :

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Couplage J (Hz)
0,74	3	doublet (d)	6
0,86	3	triplet (t)	7
1,10	3	doublet (d)	7
1,2-2,0	6	massif non résolu (m)	
3,68	2	doublet (d)	4
4,08	1	multiplet (m)	

- 1- Effectuer en justifiant les attributions de ces différents signaux.
- 2- Dessiner le composé en représentation de Cram.
- 3- Préciser la configuration des atomes de carbone asymétriques de la δ -multistriatine. Justifier le classement des groupements sur ces centres stéréogènes en respectant la numérotation des atomes utilisée dans la formule de la δ -multistriatine.

On peut envisager la synthèse stéréosélective de la δ -multistriatine, sous une forme optiquement active, en partant d'un énantiomère pur de l'acide tartrique, l'acide (**2S,3S**)- dihydroxybutane-1,4-dioïque.



acide tartrique

4- Donner une projection de Newman de l'acide (2S,3S)- dihydroxybutane-1,4-dioïque dans une conformation où les deux groupements carboxy –COOH sont en anti.

L'acide (2S,3S)-dihydroxybutane-1,4-dioïque, traité par un excès d'éthanol en présence d'une trace d'acide sulfurique, est converti en un dérivé **A** de formule $C_8H_{14}O_6$ dont la stéréochimie a été préservée. Le spectre infra-rouge de **A** présente une bande d'absorption vers $1\ 750\ cm^{-1}$ et vers $3\ 300\ cm^{-1}$ et son spectre RMN est décrit ci-après :

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	J (Hertz)
1,33	6	t	6
3,40	2	s (élargi)	-
4,31	4	q	6
4,55	2	s	-

5- Donner et justifier la formule topologique de **A**.

Le composé **A** traité à froid mole à mole par une solution d'acide bromhydrique dans l'éthanol est converti en un produit **B** de formule $C_8H_{13}BrO_5$, dont le spectre infra-rouge montre une bande d'absorption vers $1\ 750\ cm^{-1}$ et vers $3\ 300\ cm^{-1}$ et dont le spectre RMN est décrit ci-après :

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	J (Hertz)
1,20	6	t	7
3,40	1	s (élargi)	-
4,20	4	quadruplet (q)	7
4,57	1	d	6
5,33	1	d	6

6- a) Donner et justifier la formule développée de **B**.

b) Représenter **B** selon Newman sachant qu'il possède la configuration R au niveau de ses atomes de carbone asymétriques.

Le composé **B** est traité par de l'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol, ce qui conduit par réaction intramoléculaire à un composé **C** de formule $C_8H_{12}O_5$ dont le spectre RMN figure ci-dessous. En IR, on note une absorption à $1\ 750\ cm^{-1}$, la disparition de l'absorption à $3\ 300\ cm^{-1}$ et l'absence d'absorption à $1\ 710\ cm^{-1}$.

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	J (Hertz)
1,3	6	t	6
3,47	2	s	-
4,13	4	q	6

7- Donner une représentation spatiale du composé **C** et interpréter son spectre RMN.

Le composé **C** est ajouté sous atmosphère d'argon à une solution dans l'éther anhydre de bromure de méthylmagnésium maintenue à $-50^\circ C$. Après réaction et traitement approprié on isole un produit **D** stéréochimiquement pur de formule $C_9H_{16}O_5$ dont le spectre IR présente une bande intense à $1\ 735\ cm^{-1}$ et une bande d'intensité moyenne vers $3\ 470\ cm^{-1}$; son spectre de RMN figure ci-après.

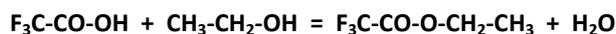
δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	J (Hertz)
1,27	6	t	6
1,23	3	d	6
2,80	1	m	-
3,17	1	s élargi	-
4,0	1	d	-
4,10	4	q	6

8- Donner la formule développée du produit **D** en accord avec ces données spectrales.

5. Suivi d'une cinétique d'estérification par RMN ^1H

On place dans un tube de RMN, 1,0 mL d'acide trifluoroacétique ($\text{F}_3\text{C-COOH}$, densité $d_{\text{ac}} = 1,54$, masse molaire $M_{\text{ac}} = 114 \text{ g.mol}^{-1}$) et 50 μL d'éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, densité $d_{\text{al}} = 0,79$, masse molaire $M_{\text{al}} = 46,1 \text{ g.mol}^{-1}$).

Ces deux espèces réagissent selon la réaction d'équation :



A différentes dates, on trace le spectre RMN ^1H du mélange réactionnel, ainsi que la courbe d'intégration. La partie intéressante du spectre est représentée Figure 1 et montre l'évolution de la courbe d'intégration au cours du temps.

Le tableau suivant donne les résultats correspondant à l'exploitation des courbes d'intégration :

t (s)	390	600	900	1200	1500	1800	2110	2400
Intégration ester (mm)	12,5	16,5	23,0	28,0	31,0	36,0	40,5	50,5
Intégration alcool (mm)	25,5	22,0	16,0	12,0	9,0	7,0	5,25	4,0

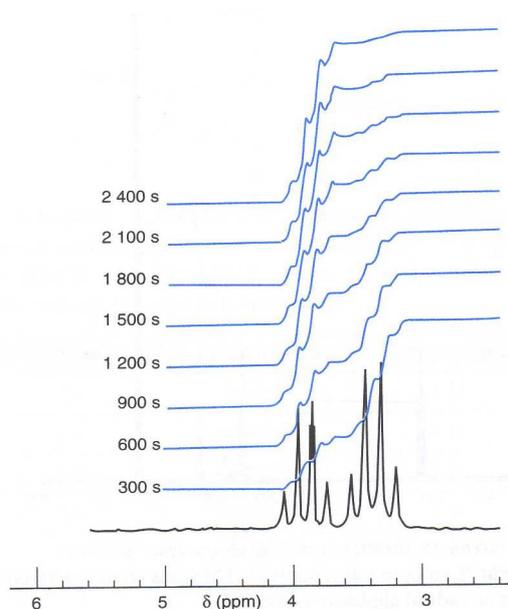


Figure 1

- 1- Calculer les quantités de matières des réactifs introduits à l'état initial. Commentaire éventuel.
- 2- Attribuer à chaque signal les protons correspondants.
- 3- Dans ces conditions expérimentales, la réaction inverse d'hydrolyse est négligeable. Trouver l'ordre partiel par rapport à l'éthanol grâce à une représentation graphique.

TABLE DE NOMBRES D'ONDE MOYENS CARACTÉRISTIQUES DES VIBRATIONS D'ÉLONGATION EN SPECTROSCOPIE IR

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	3650-3580	variable ; bande fine
O-H alcool lié	3400-3200	forte ; bande large
C _{tri} -H (alcène)	3100-3000	moyenne
C _{tet} -H (alcane)	3000-2850	forte
C _{tri} -H aldéhyde	2900-2750	moyenne
O-H acide carboxylique	3200-2500	variable ; bande large
C=O ester	1750-1730 ^(*)	forte
C=O aldéhyde et cétone	1740-1700 ^(*)	forte
C=O acide carboxylique	1725-1680 ^(*)	forte
C=O amide	1700-1630 ^(*)	forte
C=C alcène	1680-1620 ^(*)	moyenne ou faible
C=C cycle aromatique	1600-1450	variable ; 3 ou 4 bandes

TABLE DE DÉPLACEMENTS CHIMIQUES MOYENS DE QUELQUES PROTONS EN SPECTROSCOPIE RMN (référence : TMS)

protons groupe -CH ₃	δ (ppm)	protons groupe -CH ₂ -	δ (ppm)	proton groupe -CH<	δ(ppm)
lié à un carbone tétraédrique					
CH ₃ -C	0,9	-CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-C=C	1,05	-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C-Ar	1,25	-CH ₂ -C-Ar	1,6		
CH ₃ -C-C=O	1,05	-CH ₂ -C-C=O	1,5		
CH ₃ -C-NR ₂	1,15	-CH ₂ -C-NR ₂	1,3		
CH ₃ -C-OR	1,2	-CH ₂ -C-OR	1,9	CH-C-OR	2,0
CH ₃ -C-X (X = Cl ou Br)	1,6	-CH ₂ -C-Cl (X = Cl ou Br)	1,7	CH-C-Cl (X = Cl ou Br)	1,65
en α d'une insaturation					
CH ₃ -C=C	1,6	-CH ₂ -C=C	2,2	CH-C=C	2,5
CH ₃ -Ar	2,3	-CH ₂ -Ar	2,7	CH-Ar	3,0
CH ₃ -C≡C	1,8	-CH ₂ -C≡C	2,6		
CH ₃ -CO-R	2,2	-CH ₂ -CO-R	2,4	CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-Ar	2,5	-CH ₂ -CO-Ar	2,9	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -CO-OR	2,1	-CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OR	2,6
CH ₃ -CO-NR ₂	2,1	-CH ₂ -CO-NR ₂	2,15		
CH ₃ -C=C-C=O	2,0	-CH ₂ -C=C-C=O	2,4		
		C=C-CH ₂ -C=C	2,9		
		O=C-CH ₂ -C=O	3,4		
lié à un hétéroatome					
CH ₃ -OR	3,3	-CH ₂ -OR	3,5	CH-OR	3,7
CH ₃ -OAr	3,8	-CH ₂ -OAr	4,2	CH-OAr	4,0
CH ₃ -O-COR	3,7	-CH ₂ -O-COR	4,1	CH-O-COR	4,9
CH ₃ -NR ₂	2,3	-CH ₂ -NR ₂	2,5	CH-NR ₂	2,8
CH ₃ -NH-COR	2,8	-CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,9
CH ₃ -X (X = Cl ou Br)	2,9	-CH ₂ -X (X = Cl ou Br)	3,4	CH-X (X = Cl ou Br)	3,9
protons liés à un C insaturé		protons portés par un hétéroatome			
-C≡CH	2-3	OH		NH	
-C=CH	4,5-6,0	alcool	0,5-5,5	amine aliphatique	0,6-5,0
ArH	6,5-8	phénol	4,2-7,1	amine aromatique	2,9-4,7
RCH=O (aldéhyde)	9,5-10,5	RCOOH (acide carbox.)	10,5-12,5	amide (CONH ₂ ; CONHR)	5-8,5