

CHIMIE

Durée : 3 heures 30 minutes

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants comprenant, chacun, des parties indépendantes.

Des informations complémentaires sont disponibles dans les annexes en fin de sujet.

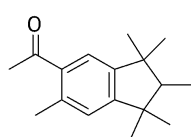
Synthèse du (–)-Vulcanolide

Les parties et sous-parties de ce problème sont indépendantes.

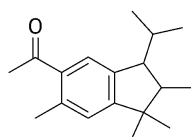
Les notations simplifiées de type R_1 , R_2 , etc. pour désigner des parties de molécules sont interdites sauf si elles sont proposées par l'énoncé. Les noms déposés sont délestés de leur label ® pour alléger l'écriture.

Le (–)-Vulcanolide est une molécule de la famille des PCM (polycyclic musks) dont la stabilité chimique et l'odeur musquée en font des cibles de choix pour améliorer la fragrance de détergents, savons ou plus rarement de parfums.

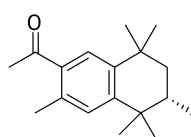
Les PCM sont généralement composés de deux parties : un groupe responsable de l'odeur dit *osmophore* (composé d'un cycle aromatique et d'une fonction carbonyle) et un groupe encombrant dont la structure tridimensionnelle module l'intensité de l'odeur.



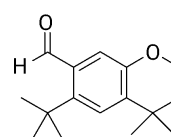
Phantolide



Traesolide



(S)-(-)-Fixolide



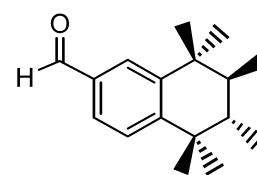
ambral

Exemples de PCM

Le problème porte sur l'étude du (–)-Vulcanolide (l'isomère dont l'odeur est la plus marquée) dont une synthèse sélective a été proposée par Charles FEHR (*Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 853–858).

1. Donner la signification des signes (–) et (+).

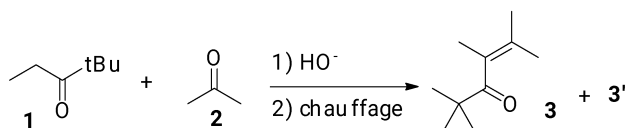
2. Représenter le (–)-Vulcanolide en signalant le(s) atome(s) de carbone asymétrique(s) et en préciser leur descripteur stéréochimique (ou configuration absolue). Une brève justification est demandée.



(–)-Vulcanolide

I. Synthèse d'un précurseur chiral

La synthèse débute par l'obtention de la cétone α, β insaturée **3**.



1. Synthèse de la 2,2,4,5-tétraméthylhex-4-èn-3-one

a) Obtention par aldolisation

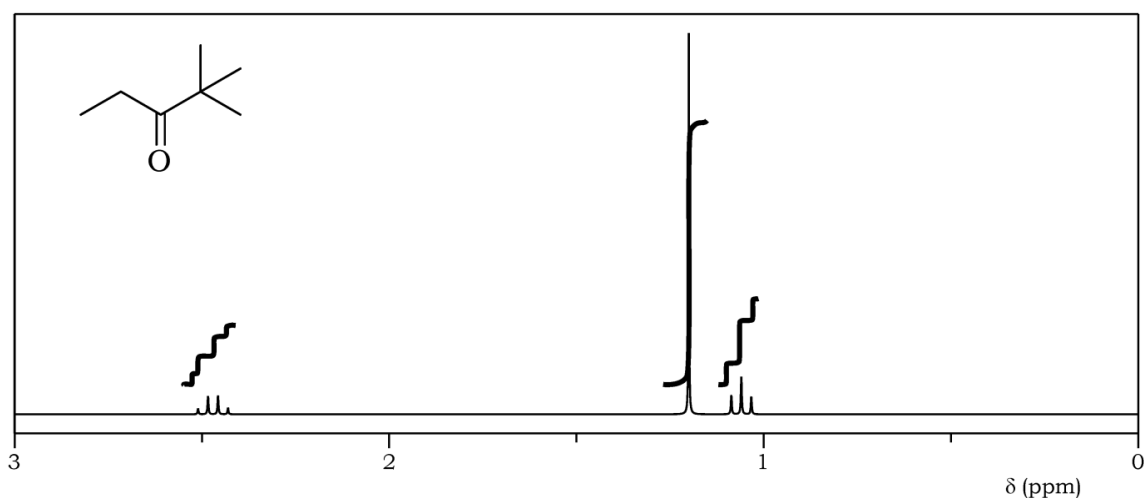
On peut envisager l'obtention du composé **3** par le chauffage en milieu basique des composés **1** et **2** (ce dernier étant en excès). On obtient, en fait, un mélange des composés **3** et **3'**.

3. Proposer un mécanisme pour l'obtention de **3**.

4. Quels sont les produits que l'on pourrait *a priori* obtenir par une telle réaction ?

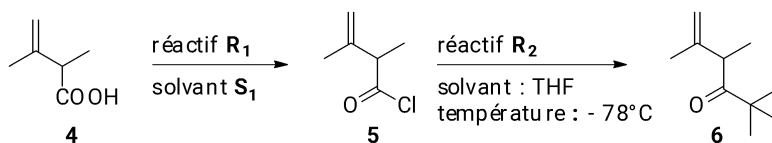
5. Donner la structure de **3'** et proposer une explication concernant l'absence des autres produits possibles.

6. En un maximum de 10 lignes, décrire le spectre RMN ^1H du composé **1** et attribuer les différents signaux.



b) Obtention par isomérisation

La synthèse précédente présente en pratique de très faibles rendements dus au fort encombrement stérique des réactifs et produits. La solution envisagée consiste à synthétiser un isomère de position de **3** puis à provoquer l'isomérisation en milieu acide.

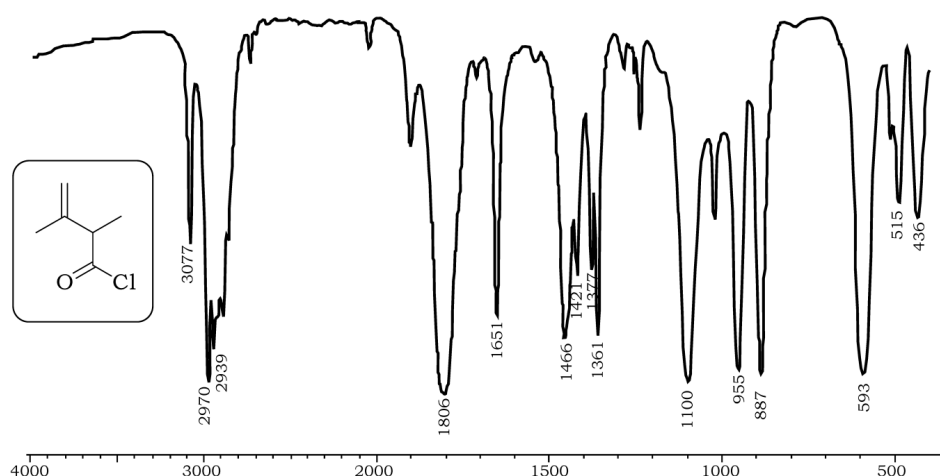
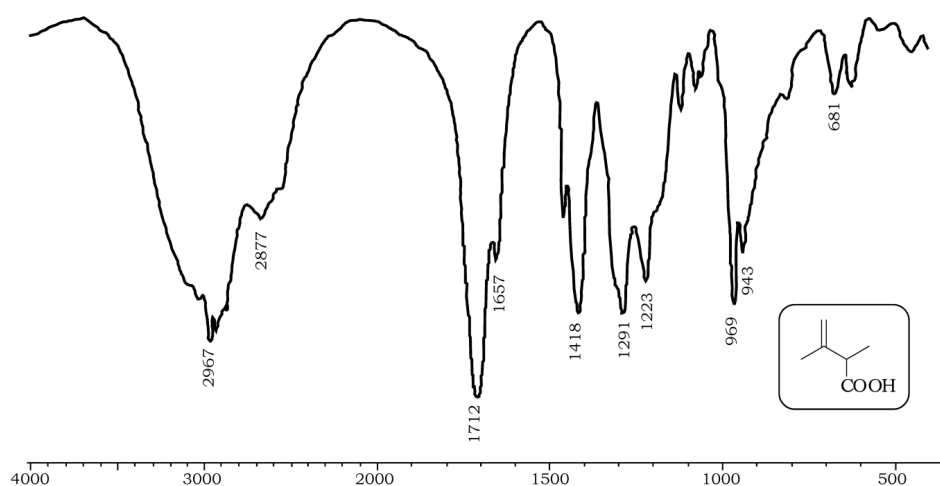


7.1. Proposer les conditions opératoires pour la première étape $4 \rightarrow 5$: R_1 et S_1 .

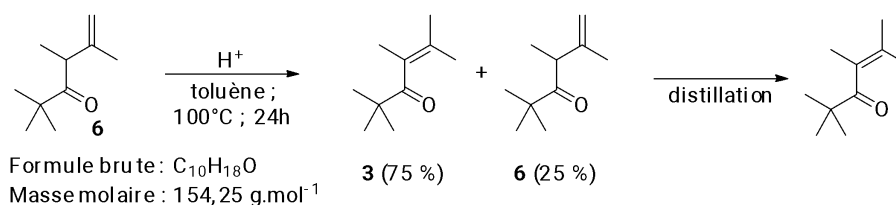
7.2. La réaction $5 \rightarrow 6$ s'effectue à -78°C en présence de chlorure de tertiobutylmagnésium (R_2) et dans le THF (tétrahydrofurane). Quel sous-produit peut-on observer si la réaction est menée à une température supérieure ?

8. Interpréter succinctement les deux spectres d'absorption en infrarouge proposés ci-dessous. Préciser en particulier quelles sont les bandes d'absorption qui nous permettent d'estimer que la réaction $4 \rightarrow 5$ s'est convenablement déroulée.

Dans les deux spectres suivants, l'ordonnée est la transmittance (échelle arbitraire).



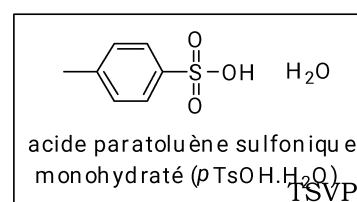
La réaction d'isomérisation consiste à chauffer le composé **6** en milieu acide.



Le protocole est le suivant :

30,8 g du produit **6** racémique et 3,08 g d'acide $p\text{TsOH.H}_2\text{O}$ sont solubilisés dans 100 mL de toluène. L'ensemble est chauffé à 100°C pendant 24h.

Le mélange, contenant alors 75 % de **3** et 25 % de **6**, est refroidi puis lavé successivement par 30 mL d'eau distillée, 30 mL d'une



solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et enfin 30 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl).

La phase organique est alors asséchée et le solvant est évaporé.

L'huile obtenue est enfin distillée, conduisant à trois fractions :

1 – produit **6** pur (4,2 g)

2 – mélange (5,6 g)

3 – produit **3** pur (19,8 g)

9.1. Pourquoi $p\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est-il un acide fort en milieu aqueux ?

9.2. Quel est le rôle de $p\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans cette transformation ?

10. Proposer un mécanisme expliquant la formation de **3**.

11. La réaction est-elle sous contrôle cinétique ou thermodynamique ? Justifier brièvement.

12. Pourquoi le produit **3** est-il obtenu majoritairement ?

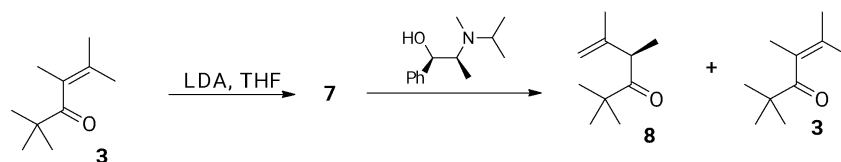
13. Quel est le rôle de chacun des trois lavages successifs ?

14. Quel appareil doit-on utiliser pour évaporer le solvant ? Expliciter très brièvement son principe de fonctionnement.

15. Calculer le rendement de la transformation globale de **6** en **3**.

La stéréosélectivité de la synthèse est réalisée lors d'une protonation énantiosélective qui suit une déprotonation réalisée par le LDA (nom usuel du diisopropyl amidure de lithium).

2. Protonation énantiosélective



16. Écrire la formule semi-développée (ou topologique) de l'anion **7** dont on justifiera la stabilité particulière.

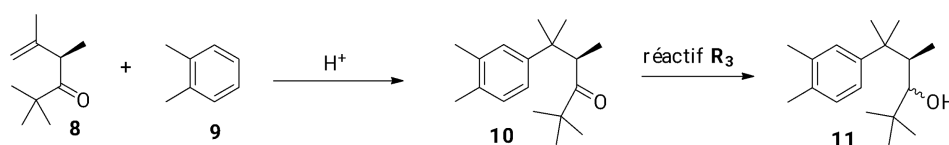
17. Proposer un mécanisme de la formation de l'espèce **8** à partir de **3**. On ne s'intéresse pas à la stéréochimie lors de l'écriture de ce mécanisme.

18. Donner le descripteur stéréochimique (ou configuration absolue) de l'atome de carbone asymétrique de **8**. Justifier brièvement.

II. Fixation du précurseur chiral sur l'osmophore

1. Substitution sur le cycle aromatique

La suite réactionnelle est la suivante :



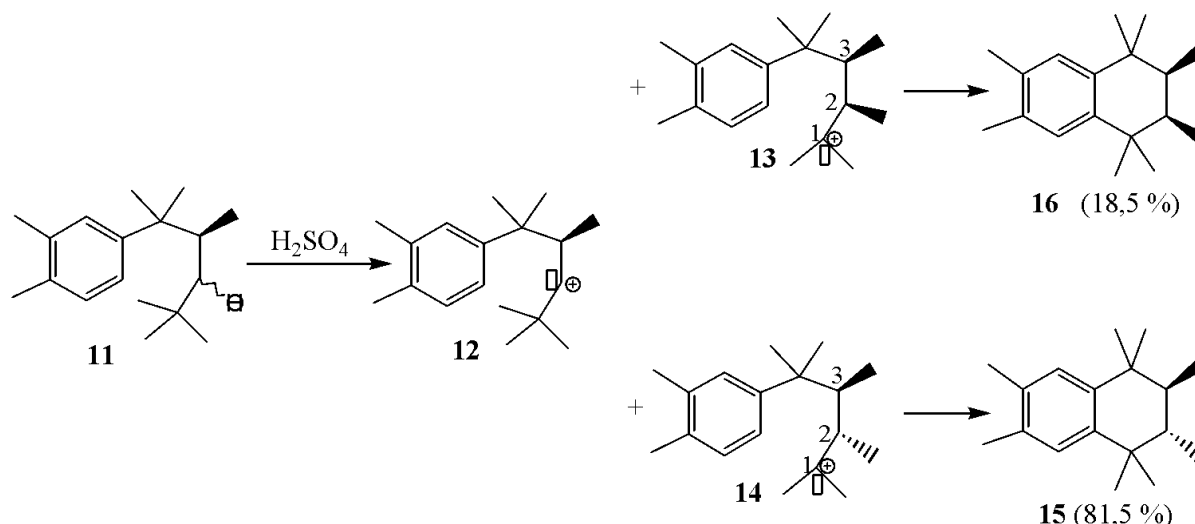
En milieu acide, le composé **8** forme un électrophile susceptible de réaliser une substitution électrophile aromatique sur l'orthoxylène **9**.

19. Proposer un mécanisme pour la réaction d'obtention de **10** en expliquant la sélectivité de cette réaction.

20. Proposer les conditions opératoires (réactif et solvant) pour obtenir **11** à partir de **10**.

2. Cyclisation et purification

En présence d'acide sulfurique, le composé **11** conduit à un solide, mélange des composés **15** et **16**.

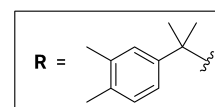


Le mécanisme proposé suppose un pré-équilibre rapide entre les intermédiaires réactionnels **12**, **13** et **14**.

21. Que peut-on dire quant aux sélectivités ou spécificités de la réaction **11** $\rightarrow$ **15** + **16** ?

22.1. Dessiner en représentation de NEWMAN, avec une projection selon $\text{C}_2\text{-C}_3$, le conformère le plus stable de l'espèce **13** et celui de l'espèce **14**.

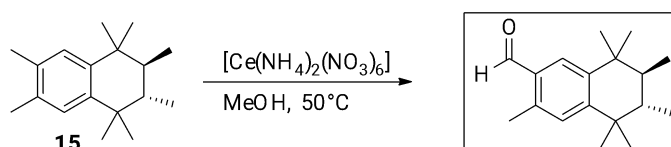
22.2. Comparer la stabilité de **12**, **13** et **14** et en déduire quel est l'intermédiaire réactionnel minoritaire et quel est l'intermédiaire réactionnel majoritaire.



23. La réaction étant sous contrôle cinétique, indiquer l'étape cinétiquement déterminante. Comparer les vitesses de réaction **13** $\rightarrow$ **16** et **14** $\rightarrow$ **15**.

24. Proposer une méthode de purification permettant, à partir du mélange, d'obtenir **16** pur.

3. Synthèse du (–) Vulcanolide



25. Le composé **15** est noté ArCH_3 .

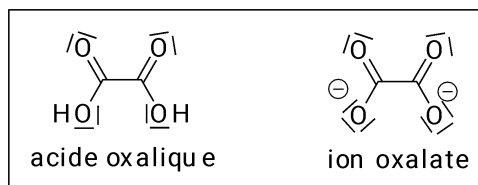
Écrire les deux schémas électroniques (ou demi-équations électroniques) mettant en jeu les couples ($\text{ArCH}_3/\text{ArCHO}$) et ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).

Écrire l'équation bilan de la réaction de synthèse du vulcanolide en utilisant les notations abrégées indiquées ci-dessus.

Le ferrioxalate de potassium

Ferrioxalate de potassium est le nom courant d'un complexe formé entre l'ion Fe^{3+} et les ions oxalates. Ce problème s'intéresse à l'étude de sa formule brute et à son utilisation en tant qu'actinomètre.

Sauf précision contraire de l'énoncé, les parties de ce problème sont indépendantes (I.1 et I.2 exceptées).



I. Recherche de la formule brute du ferrioxalate de potassium

Le ferrioxalate de potassium est un complexe associant des ions fer(III), oxalates et potassium K^+ (ces derniers assurant l'électroneutralité de l'ensemble). La réaction ayant eu lieu en milieu aqueux, des molécules d'eau peuvent *a priori* également être présentes dans la structure du solide.

La formule du ferrioxalate de potassium est donc $\text{K}_w\text{Fe}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot z(\text{H}_2\text{O})$, les paramètres w , x , y et z étant des nombres entiers à déterminer.

26. Dédurre des informations en votre possession une première relation entre les paramètres w , x et y .

Dans une première étape, on effectue un titrage par oxydation d'une solution de ferrioxalate de potassium par du permanganate de potassium (KMnO_4) pour avoir une information sur y .

1. Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium

Alerté par la présence d'un dépôt foncé (MnO_2) sur les parois de la bouteille contenant la solution de KMnO_4 (dont la concentration initiale était de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) on désire, dans un premier temps, vérifier la concentration de cette solution.

Protocole : On introduit une masse $m_0 = 127,2 \text{ mg}$ d'oxalate de sodium dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (MnCl_2). L'ensemble est titré par une solution de KMnO_4 de concentration C_0 . On mesure un volume $V_0 = 18,7 \text{ mL}$ à l'équivalence. Lors de la réaction, aucune formation de solide (MnO_2) n'est observée.

27. Écrire l'équation de la réaction de titrage admettant comme réactifs les anions permanganate et oxalate ainsi que les cations H^+ . Calculer sa constante d'équilibre.

28. Comment l'équivalence est-elle repérée ?

29. La mesure de m_0 est réalisée sur une balance précise à $\pm 0,1 \text{ mg}$ près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de $\pm 0,03 \text{ mL}$. En utilisant la formule de propagation des incertitudes fournie en annexe, exprimer la concentration C_0 et l'incertitude sur sa mesure.

2. Information sur la quantité de matière d'ions oxalate

Le mode opératoire précédent est répété en remplaçant $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par une masse précise $m_I = 207,9$ mg de ferrioxalate de potassium. On mesure un volume à l'équivalence $V_I = 25,0$ mL.

30. Dans le ferrioxalate de potassium, le fer étant à son nombre maximal d'oxydation, indiquer sur quelle partie du complexe porte l'oxydation par l'anion permanganate.

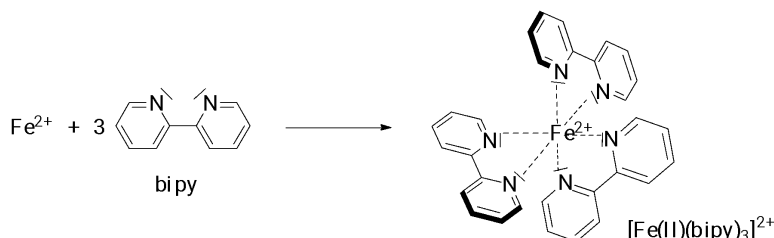
31.1. Calculer la quantité de matière d'ions oxalate n_I contenue dans la masse m_I .

31.2. Déterminer la quantité n_y d'ions oxalate contenue dans 1 g de complexe.

Dans une seconde étape, une méthode spectroscopique, mettant en œuvre un complexe, permet d'avoir une information sur x .

3. Formation du complexe $[\text{Fe(II)(bipy)}_3]^{2+}$

Le principe de ce dosage est de réduire Fe(III) en Fe(II) puis de former quantitativement un complexe avec ces derniers et des ligands bipyridine (noté bipy).



La préparation du complexe nécessite de mettre en présence des ions Fe^{2+} et un excès de bipyridine. On constate expérimentalement que si la solution est trop acide, le complexe ne se forme pas.

32. Expliquer cette dernière constatation expérimentale.

33. Pour une solution d'ions Fe(II) à la concentration de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, quelles sont les valeurs possibles du pH pour que la complexation ne soit pas compétitive avec la précipitation de Fe(OH)_2 ?

On prépare une solution S_1 de concentration en ions Fe^{2+} $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Protocole : Introduire dans une fiole jaugée de volume $V = 50$ mL, la quantité adéquate de sel de MOHR $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, un excès de bipyridine et 4 mL d'une solution d'éthanoate de sodium $(\text{CH}_3\text{COONa})$ de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$; le volume est ensuite ajusté au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On désire savoir si l'ordre d'introduction de la bipyridine est important.

34. En l'absence de bipyridine, donner la liste de toutes les espèces acido-basiques présentes en solution et donner leur concentration dans la solution S_1 en admettant qu'il ne se passe aucune réaction.

35. En déduire le pH de la solution S_1 à l'équilibre (toujours sans bipyridine).

36. Ce pH permet-il l'apparition du solide Fe(OH)_2 ? En conséquence, l'ordre d'introduction de la bipyridine est-il important ?

4. Préparation de la solution à doser

On prépare la solution S_x :

Dans une fiole jaugée de volume $V = 50 \text{ mL}$, on introduit, dans l'ordre, : 20 mL d'eau, 2 mL d'une solution de concentration massique $\omega_f = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ en ferrioxalate de potassium, un large excès de bipyridine, un excès d'acide ascorbique (noté AA), 8 mL d'une solution d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume est ensuite ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

37. Quel est le rôle de l'acide ascorbique ?

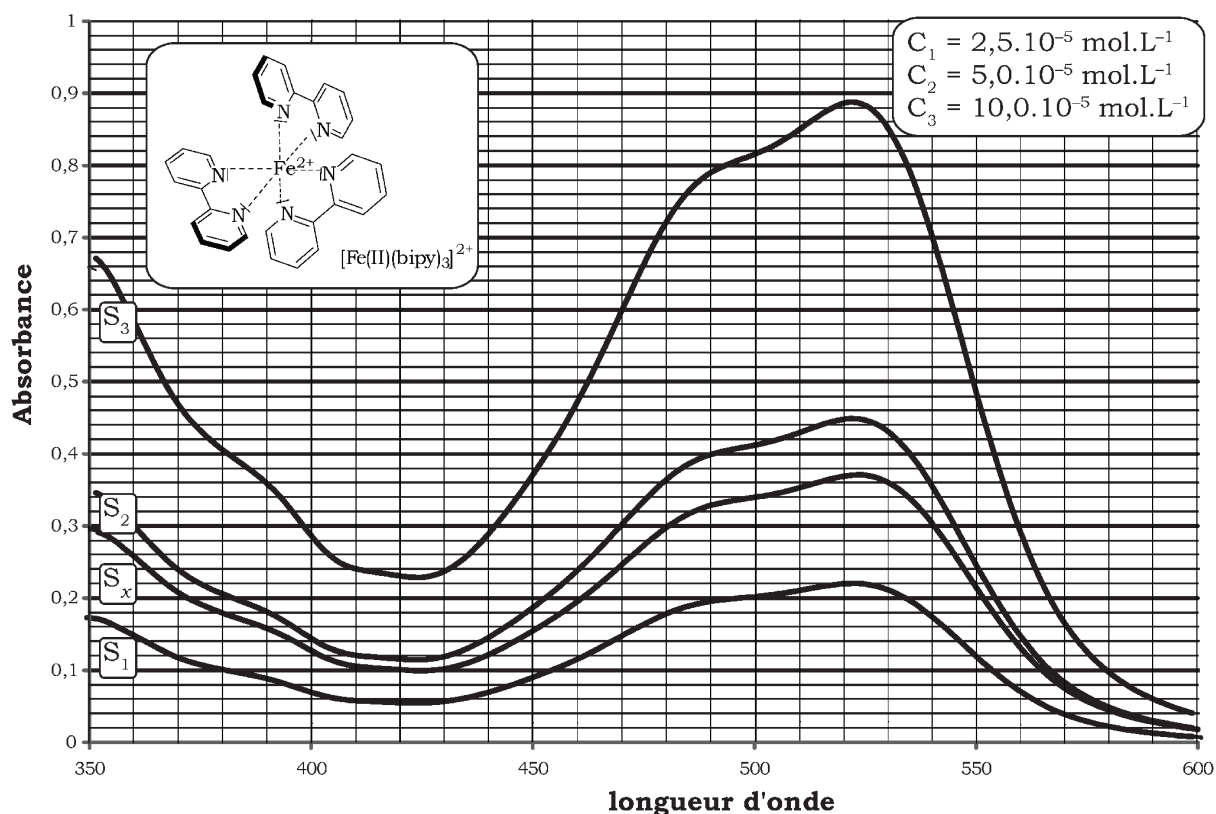
38. Écrire l'équation de la réaction permettant de transformer le ferrioxalate de potassium de formule $\text{K}_w\text{Fe}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot z(\text{H}_2\text{O})$ en $[\text{Fe(II)(bipy)}_3]^{2+}$.

39. Sachant que cette réaction est quantitative, indiquer la relation qui lie la quantité de matière du ferrioxalate de potassium introduit avec celle du complexe $[\text{Fe(II)(bipy)}_3]^{2+}$ formé.

5. Analyse spectrophotométrique

De façon analogue à S_1 , on prépare deux autres solutions S_2 et S_3 de concentrations respectives en fer(II) $\text{C}_2 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{C}_3 = 10,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'absorbance des quatre solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_x de concentrations molaires respectives en fer(II) C_1 , C_2 , C_3 et C_x est mesurée. Les résultats sont présentés ci-dessous.



40. Dédurre de ces données la valeur C_x de la concentration de la solution S_x en complexe $[\text{Fe(II)(bipy)}_3]^{2+}$. On justifiera les choix opérés pour ce travail.

41. Dédurre de la question précédente la quantité de matière n_x de fer(III) contenus dans 1 g de ferrioxalate de potassium.

42. À partir des questions 26, 31.2 et 41, donner la valeur de y et celle de w sachant que $x = 1$.

43. À partir des questions 41 et 42, calculer la masse molaire de ferrioxalate de potassium.

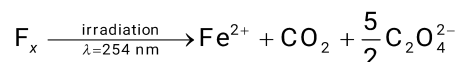
En raison des imprécisions sur les mesures, la détermination de z est impossible à partir des seuls résultats expérimentaux précédents.

II. Utilisation du ferrioxalate de potassium comme actinomètre.

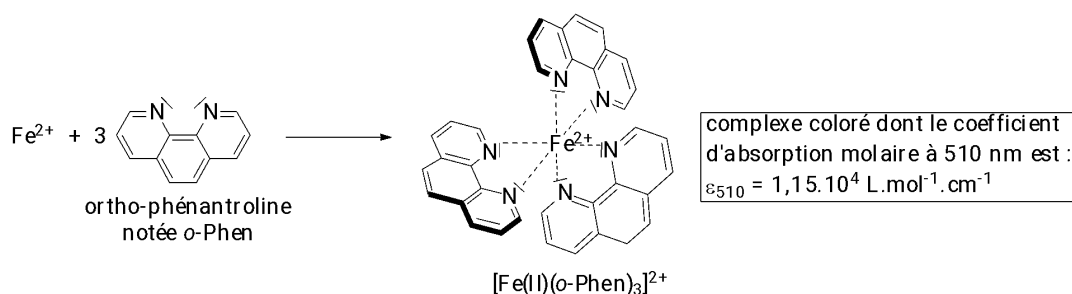
1. Étude cinétique de la réaction

Le ferrioxalate de potassium (noté F_x) est engagé dans une réaction photochimique permettant d'avoir accès à la puissance lumineuse d'une source de rayonnement ultra-violet. L'étude se fait en deux temps :

Photo décomposition :



Complexation des ions Fe^{2+} pour en connaître la concentration (en l'absence de lumière pour figer la réaction précédente) :



Protocole :

Irradier une solution de ferrioxalate de potassium de concentration $C_{F_x} = 4,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant une durée de quelques minutes (tous les photons émis par la lampe sont absorbés par la solution).

Dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 20,00 \text{ mL}$, placer $V_2 = 4,00 \text{ mL}$ de la solution irradiée, ajouter 2 mL ($0,011 \text{ mmol}$) d'une solution d'ortho-phénantroline (o-Phen en excès) et 2 mL d'une solution tampon S_T ($\text{pH} = 4,3$). Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mesurer l'absorbance de cette dernière solution pour une longueur d'onde $\lambda = 510 \text{ nm}$ (longueur d'onde pour laquelle seul $[\text{Fe(II)(o-phen)}_3]^{2+}$ a une absorbance non négligeable).

On obtient les résultats expérimentaux suivant avec une cuve de 1 cm :

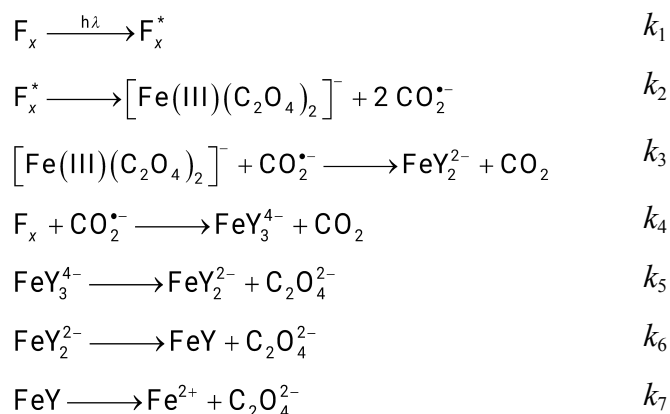
Durée d'irradiation	Absorbance mesurée ($\lambda = 510 \text{ nm}$)
120 s	0,292
240 s	0,574
360 s	0,857
480 s	1,161

44. Vérifier qu'un ordre nul par rapport au ferrioxalate est compatible avec les résultats expérimentaux et calculer la constante de vitesse de la réaction.

45. Pour une mole de photons absorbés, on observe la conversion de 1,25 mol de ferrioxalate. Calculer le nombre de photons émis par la lampe par unité de temps.

2. Mécanisme de photo décomposition

Un mécanisme de la photo décomposition du ferrioxalate Fx est proposé ci-dessous :



espèce chimique	$C_2O_4^{2-}$	$[Fe(II)(C_2O_4)_3]^{4-}$	$[Fe(II)(C_2O_4)_2]^{2-}$	$[Fe(II)(C_2O_4)]$
Symbole	Y^{2-}	FeY_3^{4-}	FeY_2^{2-}	FeY

46. On admet que la loi de vitesse de la première étape (réaction photochimique) s'écrit sous la forme : $v_I = k_I$. Exprimer la vitesse d'apparition des ions Fe^{2+} . On peut appliquer les approximations classiques portant sur les intermédiaires réactionnels.

47. Le mécanisme proposé est-il compatible avec les données expérimentales du II.1 ?

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexes

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol.L}^{-1}$

Potentiels standard :

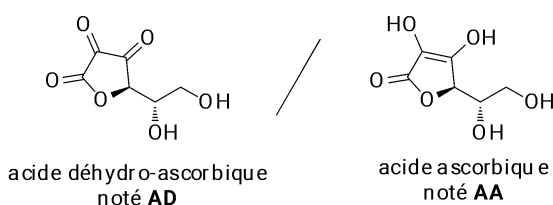
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} = E^\circ_1$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} = E^\circ_2$$

$$E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ V} = E^\circ_3$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} = E^\circ_4$$

$$E^\circ(\text{AD}/\text{AA}) = 0,39 = E^\circ_5$$



Masses molaires

	Na	Fe	O	C	H	K	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$M (\text{g.mol}^{-1})$	23,0	54,8	16,0	12,0	1,0	39,1	134,0

Constantes d'équilibre

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 : K_{SI} = 4,87.10^{-17}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 : K_{S2} = 2,79.10^{-39}$$

$$\text{Fe}(\text{bipy})_3 : K_f = 10^{17,6}$$

$$pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$pK_{A2} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

On peut considérer que le pK_a du couple ($\text{bipyH}^+/\text{bipy}$) est voisin de 6.

Formules de propagation des incertitudes

Pour une grandeur Y (dont l'estimation est notée $\bar{Y}$) calculée en faisant le produit ou le quotient des grandeurs mesurées X_1 et X_2 indépendantes (dont l'estimation est notée $\bar{X}_1$ et $\bar{X}_2$), on admettra les formules suivantes :

– Multiplication par une constante

Si $Y = \alpha X$ où α est une constante alors $\bar{Y} = \alpha \bar{X}$ et $\Delta Y = \alpha \Delta X$

– Produit et quotient

$$Y = X_1 \times X_2$$

$$Y = \frac{X_1}{X_2}$$

$$\boxed{\bar{Y} = \bar{X}_1 \times \bar{X}_2}$$

$$\boxed{\bar{Y} = \frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta Y}{\bar{Y}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X_1}{\bar{X}_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X_2}{\bar{X}_2}\right)^2}}$$

SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550	F ; 2 bandes
		1290-1360	
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F
			F : fort ; m : moyen ; f : faible

