Banque « Agro-véto »
A-0712

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.

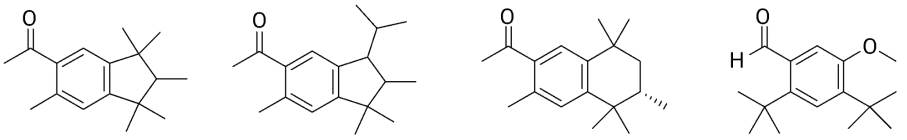
Synthèse du (–)-Vulcanolide

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.

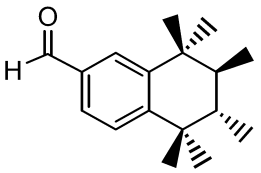
Le (–)-Vulcanolide est une molécule de la famille des PCM (polycyclicmusks) dont la stabilité chimique et l'odeur musquée en font des cibles de choix pour améliorer la fragrance de détergents, savons ou plus rarement de parfums.

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 carbonylée) et un groupe encombrant dont la structure tridimensionnelle module l'intensité de l'odeur.



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).



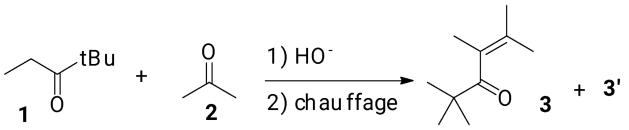
(-)-Vulcanolide

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.

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-tétramethylhex-4-èn-3-one

a) *Obtention par aldolisation*

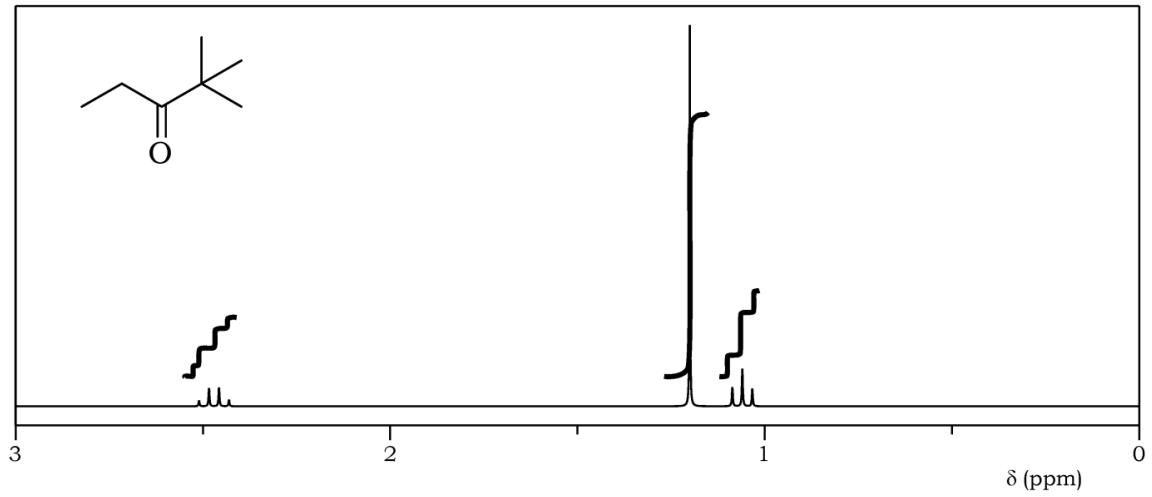
On peut envisager l'obtention du composé **3** par le chauffage en milieu basique des composés **1** et **2** (ce dernier étant en excès). On obtient, en fait, un mélange des composés **3** et **3'**.

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 ?

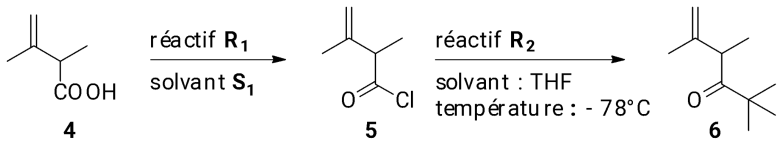
5. Donner la structure de **3'** et proposer une explication concernant l'absence des autres produits possibles.

6. En un maximum de 10 lignes, décrire le spectre RMN ^{1}H 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.

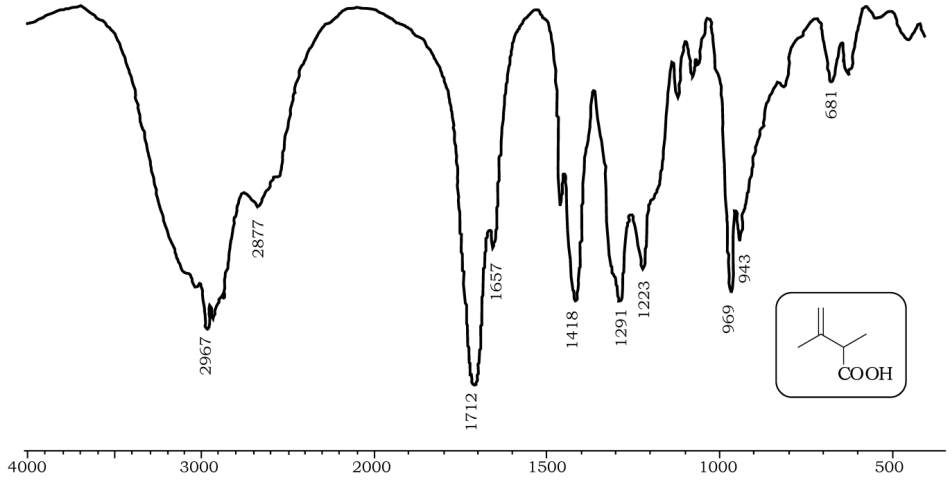


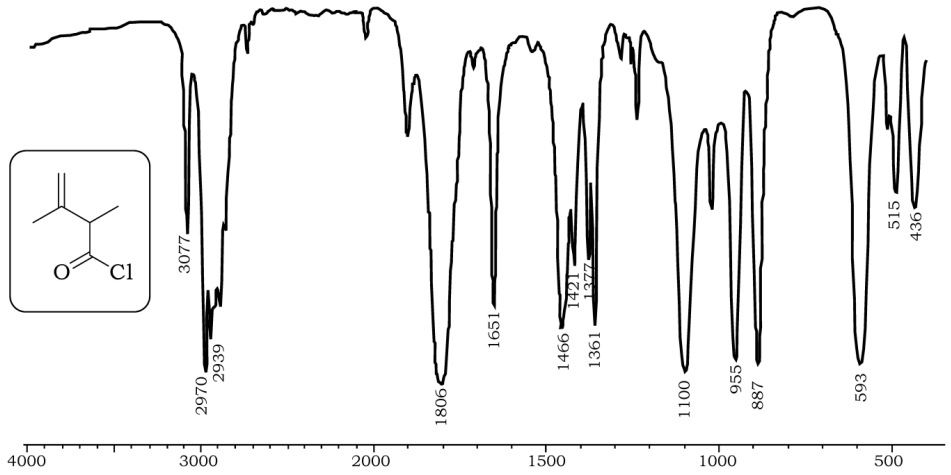
7.1. Proposer les conditions opératoires pour la première étape **4** → **5** : $\mathbf{R_1}$ et $\mathbf{S_1}$.

7.2. La réaction **5** → **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 ?

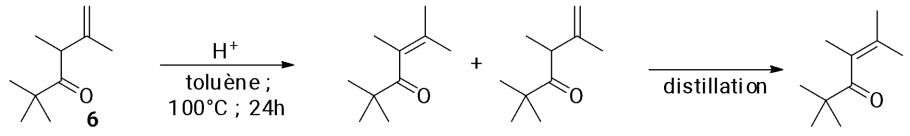
8. Interpréter succinctement les deux spectres d'absorption en infrarouge proposés ci-dessous. Préciser en particulier quelles sont les bandes d'absorption qui nous permettent d'estimer que la réaction **4→5** s'est convenablement déroulée.

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.



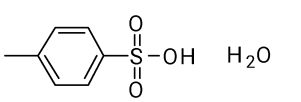
Formule brute : $C_{10}H_{18}O$
Masse molaire : 154,25 g.mol^{-1}

3 (75 %) **6** (25 %)

Le protocole est le suivant :

30,8 g du produit **6** racémique et 3,08 g d'acide *p*TsOH.H_2O 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



acide paratoluène sulfonique monohydraté (*p*TsOH.H_2O)

TSVP

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*TsOH.H_2O est-il un acide fort en milieu aqueux ?

9.2. Quel est le rôle de *p*TsOH.H_2O 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 ?

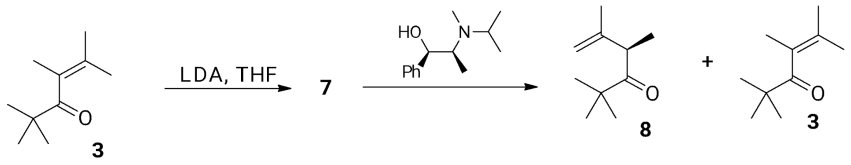
13. Quel est le rôle de chacun des trois lavages successifs ?

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.

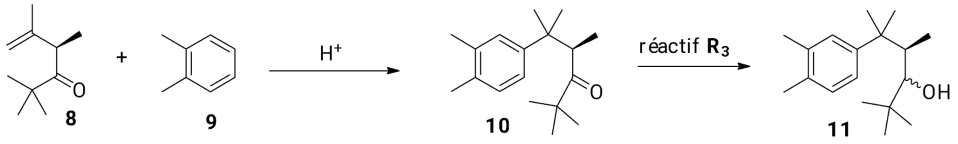
17. Proposer un mécanisme de la formation de l'espèce **8** à partir de **3**. On ne s'intéresse pas à la stéréochimie lors de l'écriture de ce mécanisme.

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 :



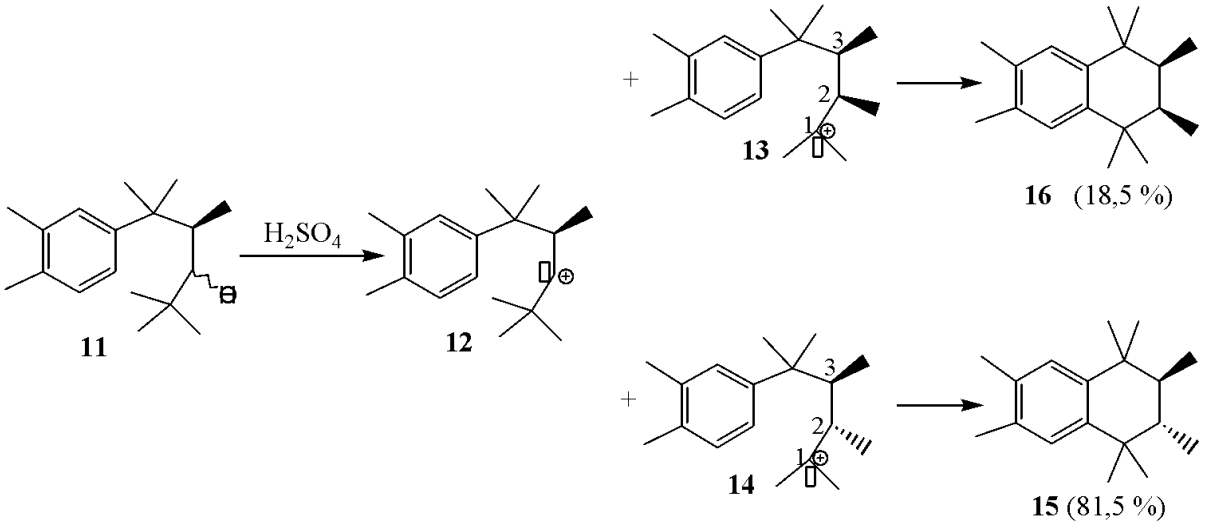
En milieu acide, le composé **8** forme un électrophile susceptible de réaliser une substitution électrophile aromatique sur l'orthoxylène **9**.

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**.

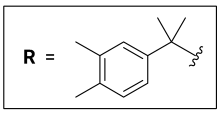


Le mécanisme proposé suppose un pré-équilibre rapide entre les intermédiaires réactionnels **12**, **13** et **14**.

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

22.1. Dessiner en représentation de NEWMAN, avec une projection selon C_2-C_3, le conformère le plus stable de l'espèce **13** et celui de l'espèce **14**.

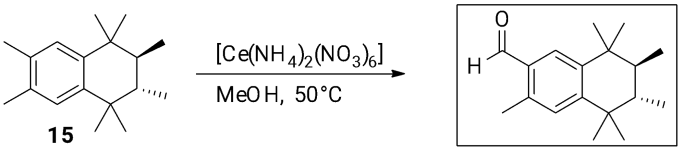
22.2. Comparer la stabilité de **12**, **13** et **14** et en déduire quel est l'intermédiaire réactionnel minoritaire et quel est l'intermédiaire réactionnel majoritaire.



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

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

3. Synthèse du (–) Vulcanolide



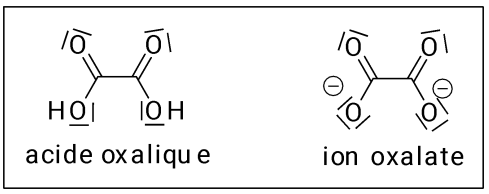
25. Le composé **15** est noté $ArCH_3$.

Écrire les deux schémas électroniques (ou demi-équations électroniques) mettant en jeu les couples ($ArCH_3$/ArCHO) et (Ce^{4+}/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 $K_wFe_x(C_2O_4)_y.z(H_2O)$, les paramètres w, x, y et z étant des nombres entier à déterminer.

26. Déduire 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 $mol.L^{-1}$) on désire, dans un premier temps, vérifier la concentration cette solution.

Protocole : On introduit une masse m_0 = 127,2 mg d'oxalate de sodium dans 25 mL dune 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 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 réactif 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 ± 0,1 mg près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de ± 0,03 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 $Na_2C_2O_4$ par une masse précise $m_1 = 207{,}9$ mg de ferrioxalate de potassium. On mesure un volume à l'équivalence $V_1 = 25{,}0$ 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.

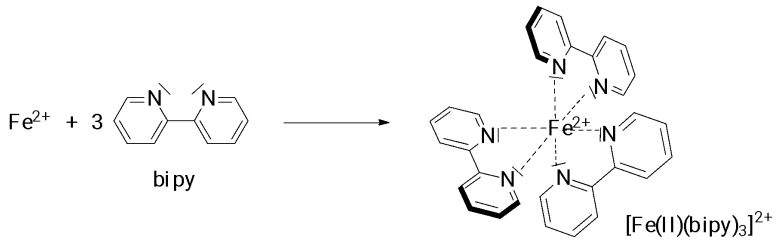
31.1. Calculer la quantité de matière d'ions oxalate n_1 contenue dans la masse m_1.

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 $[Fe(II)(bipy)_3]^{2+}$

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 $2{,}5.10^{-5}$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 $\mathbf{S_1}$ de concentration en ions Fe^{2+} $\mathbf{C_1} = 2{,}5.10^{-5}$mol.L^{-1}.

Protocole : Introduire dans une fiole jaugée de volume $V = 50$ mL, la quantité adéquate de sel de MOHR $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O]$, un excès de bipyridine et 4 mL d'une solution d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) de concentration 2,00 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 $\mathbf{S_1}$ en admettant qu'il ne se passe aucune réaction.

35. En déduire le pH de la solution $\mathbf{S_1}$ 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 $\mathbf{S_x}$:

Dans une fiole jaugée de volume V = 50 mL, on introduit, dans l'ordre, : 20 mL d'eau, 2 mL d'une solution de concentration massique ω_F = 500 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 mol.L^{-1}. Le volume est ensuite ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

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

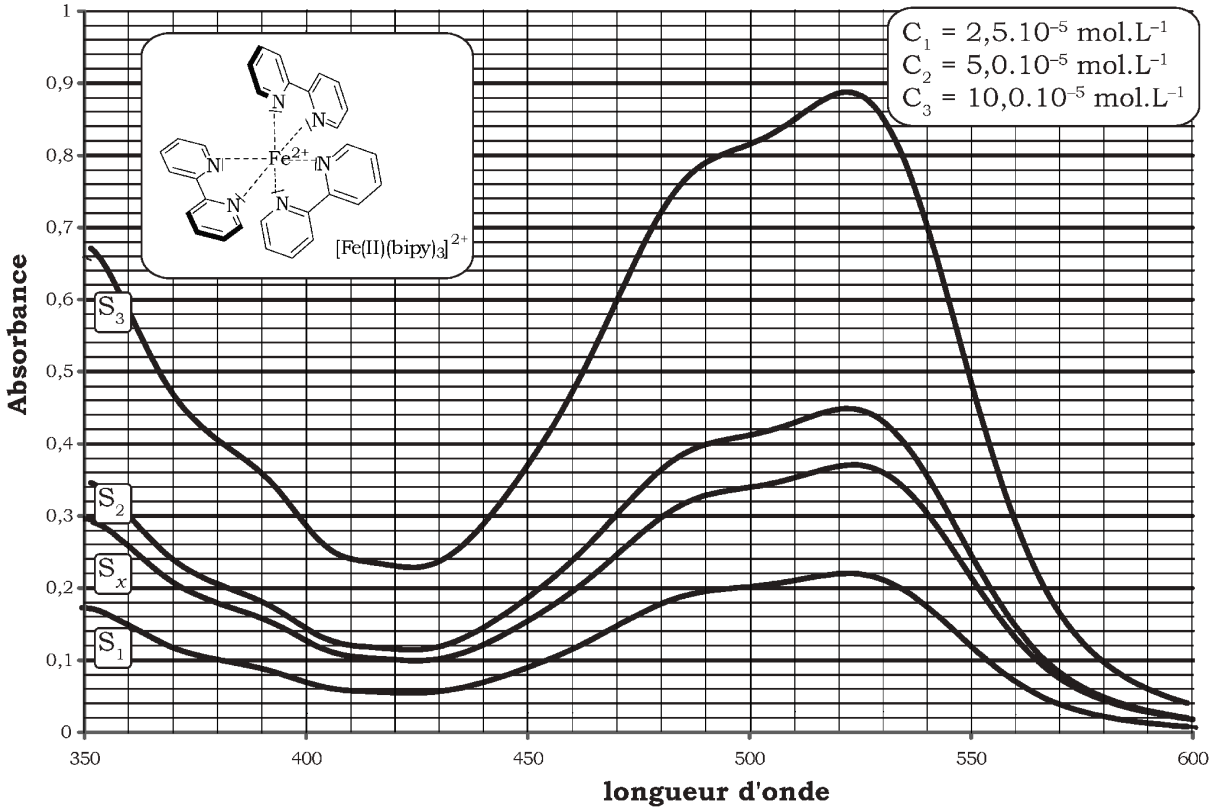
38. Écrire l'équation de la réaction permettant de transformer le ferrioxalate de potassium de formule $K_wFe_x(C_2O_4)_y.z(H_2O)$ en $[Fe(II)(bipy)_3]^{2+}$.

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 $[Fe(II)(bipy)_3]^{2+}$ formé.

5. Analyse spectrophotométrique

De façon analogue à $\mathbf{S_1}$, on prépare deux autres solutions $\mathbf{S_2}$ et $\mathbf{S_3}$ de concentrations respectives en fer(II) $\mathbf{C_2}$ = 5,0.10^{-5} mol.L^{-1} et $\mathbf{C_3}$ = 10,0.10^{-5} mol.L^{-1}.

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



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

41. Déduire 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.

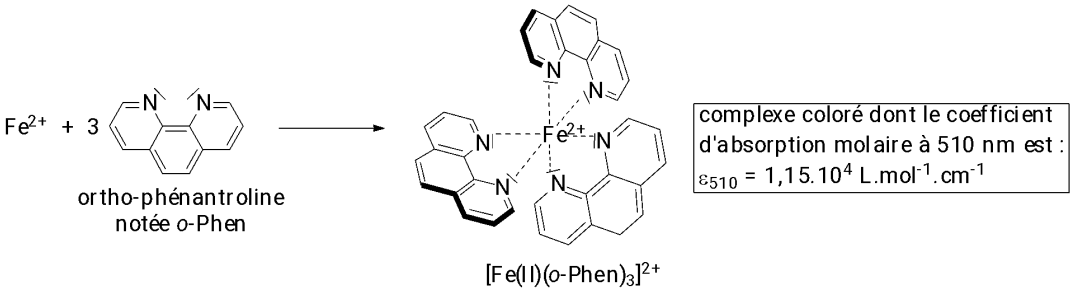
1. Étude cinétique de la réaction

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 :

$$F_x \xrightarrow[\lambda=254\ nm]{\text{irradiation}} Fe^{2+} + CO_2 + \frac{5}{2} C_2O_4^{2-}$$

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_{Fx} = 4,30 mmol.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 mL, placer V_2 = 4,00 mL de la solution irradiée, ajouter 2 mL (0,011 mmol) d'une solution d'ortho-phénantroline (*o*-Phen en excès) et 2 mL d'une solution tampon $\mathbf{S_T}$ (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 λ = 510 nm (longueur d'onde pour laquelle seul $[Fe(II)(o\text{-}phen)_3]^{2+}$ a une absorbance non négligeable).

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

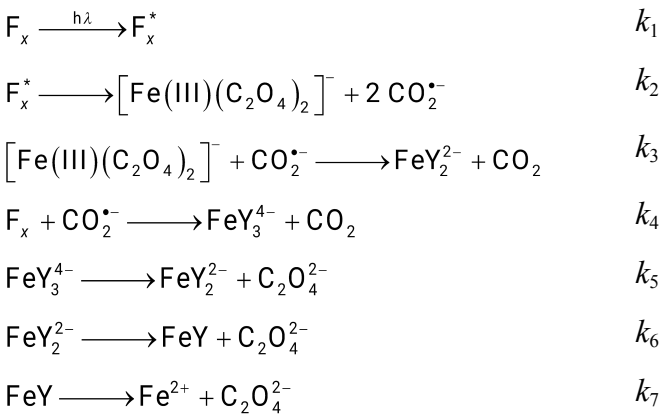
Durée d'irradiation	Absorbance mesurée (λ = 510 nm)
120 s	0,292
240 s	0,574
360 s	0,857
480 s	1,161

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 F*x* est proposé ci-dessous :



espèce chimique	$C_2O_4^{2-}$	$\left[Fe(II)(C_2O_4)_3\right]^{4-}$	$\left[Fe(II)(C_2O_4)_2\right]^{2-}$	$\left[Fe(II)(C_2O_4)\right]$
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 : $v_1 = k_1$. 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 : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol.L^{-1}

Potentiels standard :

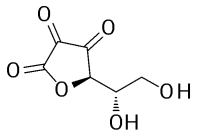
$E°(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ V $= E°_1$

$E°(MnO_4^- /Mn^{2+}) = 1{,}51$ V $= E°_2$

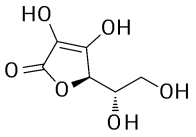
$E°(CO_2 / C_2O_4^{2-}) = -0{,}49$V $= E°_3$

$E°(H^+ / H_2) = 0$ V $= E°_4$

$E°(AD/ AA) = 0{,}39 = E°_5$



acide déhydro-ascorbique noté **AD**



acide ascorbique noté **AA**

Masses molaires

	Na	Fe	O	C	H	K	$Na_2C_2O_4$
M (g.mol^{-1})	23,0	54,8	16,0	12,0	1,0	39,1	134,0

Constantes d'équilibre

$Fe(OH)_2$: $K_{S1} = 4{,}87.10^{-17}$ $Fe(OH)_3$: $K_{S2} = 2{,}79.10^{-39}$ $Fe(bipy)_3$: $K_f = 10^{17,6}$

pK_{A1} (CH_3COOH/ CH_3COO^-) = 4,8 pK_{A2} (NH_4^+/NH_3) = 9,2

On peut considérer que le pK_a du couple ($bipyH^+$/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**

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

$$\boxed{\bar{y} = \bar{x}_1 \times \bar{x}_2} \qquad \boxed{\bar{y} = \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2}}$$

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

SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH_3, méthylène CH_2 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_2R	0,8-1,6	M-C-CH_2R	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

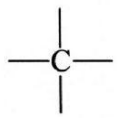
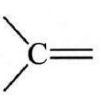
Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

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		
-CH=C-CO-	6,8	R-NH-	0,5-3,0
R-CHO	9,9	Ar-NH	3,0-5,0
Ar-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
H-CO-O-	8,0	$CHCl_3$	7,2
H-CO-N<	8,0	H_2O	≈5,0

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 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740 abaissement de 20à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
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 1290-1360	F ; 2 bandes
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) C_{tri}-O-C_{tri} (anhydrides)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
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

C tétragonal :  ; C trigonal :  ; C digonal : 

TSVP