

IDENTIFIER DES STRUCTURES À PARTIR DE SPECTRES IR OU RMN

Lucien Ransinangue

Objectifs Se familiariser avec les spectres IR et RMN.
Utiliser les spectres IR et RMN pour identifier la composition d'un échantillon.

Term STL - Sciences physiques et chimiques **Chimie et développement durable**

Thème • Synthèses chimiques.

Partie • Aspects macroscopiques.

Notions et contenus Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.
Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres IR et RMN en utilisant des banques de données.

Compétences mobilisées S'approprier **APP**
Analyser/Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

LA PEINTURE À L'ENCAUSTIQUE

La peinture à l'encaustique est une technique utilisée depuis l'antiquité.

Elle connut son heure de gloire au début du XIX^e siècle.

Poussés par cet engouement, certains experts attribuèrent à tort cette méthode à de nombreux tableaux.

Qu'est-ce que la peinture à l'encaustique ?

Comment, au service de l'art, la spectroscopie IR (Infra Rouge) et la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) peuvent-elles faire « parler » cette technique ?

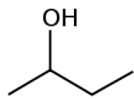
Un portrait funéraire de l'Égypte romaine (appartenant à la série des portraits de Fayoum) peint à l'encaustique.

© sa_ge -Worldpress.com



POUR BIEN DÉMARRER!

Choisir la ou les bonnes réponses :

| Questions | Réponse A | Réponse B | Réponse C |
|---|--|---|---|
| 1. Le préfixe centi (c) équivaut à : | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} |
| 2. Le préfixe nano (n) équivaut à : | 10^{-6} | 10^9 | 10^{-9} |
| 3. Le domaine du visible correspond à des longueurs d'ondes comprises entre : | 1 400 et 1 800 nm. | 200 et 700 nm. | 400 et 800 nm. |
| 4. Le domaine de l'infrarouge (IR) correspond à des longueurs d'onde : | supérieures à 400 nm. | supérieures à 800 nm. | inférieures à 400 nm. |
| 5. Le groupe caractéristique -COOH se nomme : | groupe carboxylique. | groupe acide. | groupe carboxyle. |
| 6. Le groupe caractéristique -OH se nomme : | groupe alcool. | groupe hydroxyle. | groupe hydroxylique. |
| 7. Le carbone établit généralement : | 4 doublets liants. | 3 doublets liants. | 2 doublets liants. |
| 8. La formule topologique laisse apparaître : | les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone. | les éléments autres que le carbone. | les atomes d'hydrogène liés à des éléments autres que le carbone. |
| 9. Le butan-1-ol a pour formule semi-développée : | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ | $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| 10. La formule topologique  est celle du : | propan-2-ol | butan-2-ol | butan-1-ol. |

Partie A : LA CHIMIE AU SERVICE DE L'ART

Les techniques modernes en chimie permettent désormais d'étudier en profondeur les œuvres d'art.

**Que sont les spectroscopies IR et RMN ?
Quelles peuvent être leur utilité dans le monde de l'art ?**

La Joconde sous « l'œil » de la science moderne.
© V.A. Solé/ESRF



Document 1 : La spectroscopie IR et RMN



Vidéo de 10'54 min « Identification d'une molécule organique par IR et RMN ». www.mediachimie.org/ressource/identification-d'une-molécule-organique-par-ir-et-rmn



Les questions 1 et 2 portent sur l'extrait de la vidéo allant du début jusqu'à 3'07".

1 APP Que permet d'identifier la spectroscopie IR dans une molécule ?

.....

2 ANA/RAI Le nombre d'ondes est l'inverse de la longueur d'onde. Montrer que le nombre d'ondes 2000 cm^{-1} est bien dans le domaine de l'infrarouge.

.....
.....

Les questions 3, 4 et 5 portent sur l'extrait de la vidéo allant de 7'42" jusqu'à 9'06".

3 APP Quelle est l'allure d'un spectre RMN ?

.....

4 APP Que sont un singulet et un triplet ?

.....
.....

5 ANA/RAI Quel est le lien entre les protons voisins et le nombre de pics des « massifs » que l'on observe sur le spectre RMN ?

.....
.....

Document 2 : Analyse chimique des œuvres d'art



Analyse par diffraction des rayons X et fluorescence des rayons X d'un tableau du Caravage, *L'arrestation du Christ*, Galerie nationale d'Irlande, Dublin.

Les méthodes de chimie ou physico-chimie utilisées pour les analyses des œuvres d'art sont nombreuses et s'enrichissent rapidement. [...] Elles permettent de regarder la composition en éléments chimiques (c'est-à-dire les atomes présents dans le matériau), les molécules, ou encore les cristaux, et en tirer des conclusions.

D'un autre côté, elles peuvent permettre de détecter de très petites concentrations (traces), de tout petits dépôts présents à la surface des objets et signes d'éventuels façonnages, voire d'un traficage destiné à rendre l'œuvre d'apparence plus authentique. On peut, par exemple, trouver la trace d'un ponçage effectué avec un outil mécanique qui n'existait pas à la période prétendue (préhistorique par exemple).

Extraits de « Fraude et objets d'art »

www.mediachimie.org/ressource/fraude-et-objets-d-art



6 ANA/RAI Quel est l'un des apports de la chimie dans l'art d'après le document 2 ?

.....

.....

7 ANA/RAI En quoi la spectroscopie IR et RMN peuvent-elles aider à détecter des fraudes en art ?

.....

.....

.....

Document 3 : Herculanium

Découverte en 1738, la cité Herculanium, détruite par le Vésuve en même temps que Pompéi, en l'an 79, révéla, à l'issue de fouilles, d'importantes œuvres antiques notamment de magnifiques fresques murales.

À l'époque, on pensait à tort que les artistes utilisaient principalement la peinture à l'encaustique. Cette technique, connue depuis les égyptiens, devait permettre d'expliquer la bonne conservation des œuvres d'Herculanium.

Au XVIII^e siècle, cette technique utilisant de la cire d'abeille comme liant, était en plein essor et de nombreux faussaires l'utilisèrent pour réaliser de fausses œuvres antiques.



Site d'Herculanium © AFP-Andreas Solaro

8 APP Qu'est-ce que la peinture à l'encaustique?

.....

.....

9 APP Comment la chimie moderne aurait pu aider les experts du XVIII^e siècle à déterminer une fausse peinture antique provenant d'Herculanium ?

.....

.....

.....

Partie B : LA CLÉOPÂTRE

Amorcé par les découvertes du site d'Herculanum, l'intérêt pour la peinture à l'encaustique connut son paroxysme au début du XIX^e siècle. C'est à cette période qu'apparut la *Cléopâtre*.

Ce tableau réalisé à l'encaustique fut présenté comme une œuvre antique.

Une controverse de plus d'un siècle sur son authenticité défraya la chronique du monde de l'art.

La *Cléopâtre* était en fait un faux réalisé à la même période que sa découverte.

Quelle est la composition de la cire d'abeille ?

Comment les analyses modernes auraient-elles pu éviter une telle polémique ?



La *Cléopâtre*. © INHA, bibliothèque, coll. Jacques Doucet.

Document 4 : La cire d'abeille

La cire d'abeille est la cire sécrétée par les abeilles à miel. Elles l'utilisent pour construire les rayons de leur ruche afin d'y stocker le miel, le pollen et leur couvain (cf. image ci-contre).

La cire d'abeille se compose principalement d'esters, d'hydrocarbures saturés et d'acides carboxyliques.

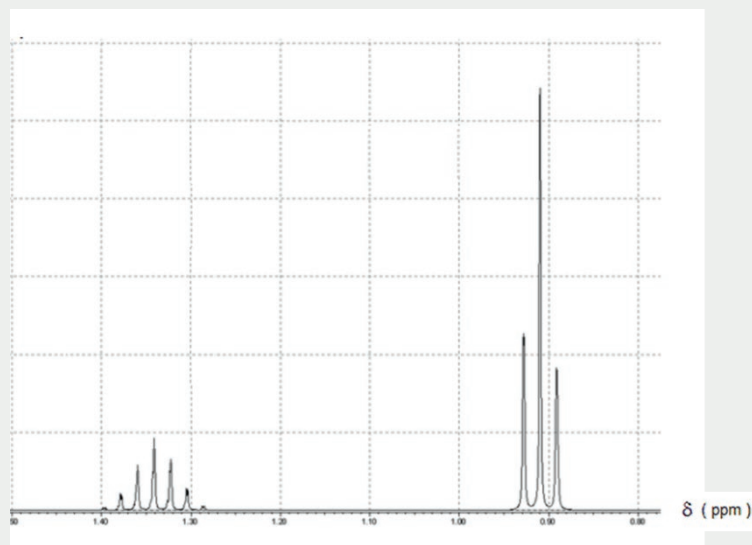
Les hydrocarbures saturés sont des molécules uniquement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène, ne comportant que des liaisons simples.



10 REA Donner la formule générale d'un ester et d'un acide carboxylique.

11 REA Donner les formules semi-développées et topologiques des hydrocarbures saturés linéaires composés de trois puis de quatre atomes de carbone. Nommer les deux molécules dans la nomenclature systématique.

Document 5 : Spectre RMN



- 12 ANA/RAI Attribuer le spectre du Document 5 à un des deux hydrocarbures étudiés à la question précédente. Justifier votre choix en discutant du nombre de signaux et de leur multiplicité.

.....

.....

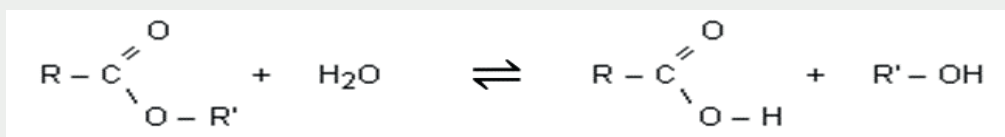
.....

.....

Document 6 : Hydrolyse d'un ester

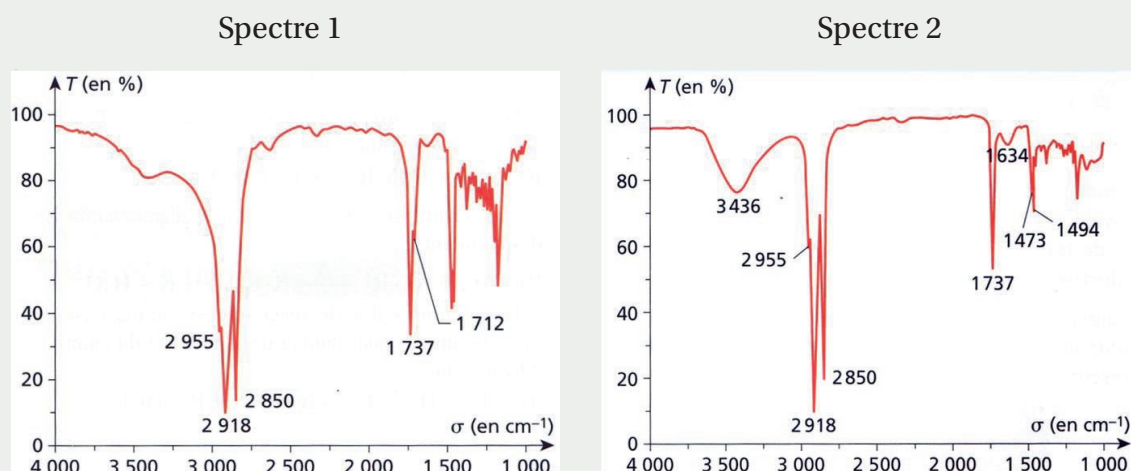
Avec le temps, les esters contenus dans la cire d'abeille s'hydrolysent.

L'équation générale de l'hydrolyse d'un ester est :



- 13 ANA/RAI Recopier l'équation générale de l'hydrolyse d'un ester en entourant les groupes caractéristiques et en les nommant.

Document 7 : Spectres IR de la cire d'abeille



| Fonctions | Bandes caractéristiques (cm ⁻¹) |
|--------------------|--|
| Alcane | C _{ane} -H : 2800 – 3000 |
| Alcool | O-H alcool libre : 3580 – 3670 O-H alcool lié : 3200 – 3400 |
| Ester | C=O : 1700 – 1740 |
| Acide carboxylique | O-H : 3200 – 3400 C=O : 1680 - 1710 |

14 ANA/RAI Lorsque la cire d'abeille vieillit, sa composition se modifie (voir Document 6) et son spectre IR évolue. Lequel des deux spectres du Document 7 est celui d'une cire d'abeille fraîchement fabriquée ? Expliquer.

.....

.....

.....

.....

.....

15 COM Expliquer comment l'étude des spectres IR de la cire d'abeille, à l'époque de la découverte de la Cléopâtre, aurait pu permettre de lever rapidement le doute sur sa prétendue appartenance à l'époque antique.

.....

.....

.....

.....

.....

Pour aller
plus loin



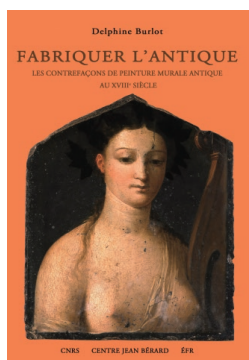
La Joconde a moins de secrets

L'analyse par spectrométrie de fluorescence de RX des glacis permet de comprendre les techniques utilisées par un artiste tel que Léonard de Vinci.
www.mediachimie.org/ressource/la-joconde-moins-de-secrets



In vitrum veritas

Cette vidéo présente une méthode de datation sans prélèvement pour lutter contre la fraude et la contrefaçon de bouteilles prestigieuses
www.mediachimie.org/ressource/vitrum-veritas



Fabriquer l'antique

La contrefaçon des peintures antiques appelle évidemment une étude technique : elle est faite magistralement par l'auteur, que sa formation de restauratrice rendait mieux que quiconque susceptible de la mener à bien.
<https://books.openedition.org/pcjb/6240?lang=fr>



5 faussaires, aussi talentueux que les plus éminents peintres

Certaines copies sont des imitations presque parfaites des authentiques. Il existe des faussaires tellement talentueux, qu'il est parfois difficile de distinguer le faux du vrai.
www.blog.paperstore.mg/5-faussaires-aussi-talentueux-que-les-plus-eminents-peintres/



Profession faussaire

Un podcast de l'émission « Les pieds sur Terre ». Tous les métiers ne se déclarent pas sur une fiche d'impôts. Faussaire fait partie de ceux-là. Deux des sommités de la profession évoquent leurs activités passées.
www.franceculture.fr/emissions/les-pieds-sur-terre/profession-faussaire



Corrigé Q.C.M.

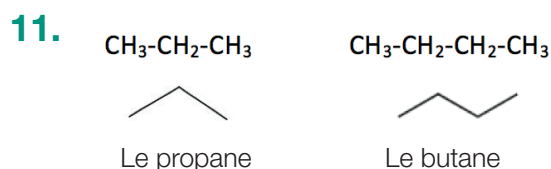
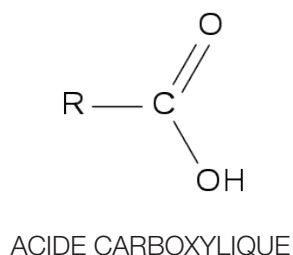
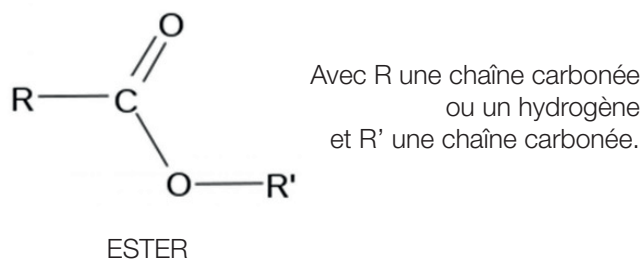
1/A; 2/C; 3/C; 4/B; 5/C; 6/B; 7/A; 8/BC; 9/BC; 10/B.
(N.B. : Les colonnes de réponses sont A = 1^{re} colonne, B = 2^e colonne, C = 3^e colonne.)

Partie A : La chimie au service de l'art

1. La spectroscopie IR permet d'identifier les différents types de liaisons en jeu dans une molécule et ainsi les fonctions chimiques présentes.
2. Le nombre d'ondes de 2000 cm^{-1} correspond à une longueur d'onde de 5000 nm qui est bien le domaine de l'infrarouge.
3. Un spectre RMN présente des amas de pics.
4. Un singulet désigne un pic isolé et un triplet est un « massif » contenant trois pics.
5. Il y a toujours un pic de plus qu'il n'y a de protons voisins pour un signal donné.
6. La chimie permet de déterminer les éléments chimiques qui composent l'œuvre et leurs concentrations.
7. La spectroscopie IR ou RMN permet de vérifier la présence d'une molécule connue. Il est donc possible de révéler si tout paraît « normal » ou non dans la composition moléculaire d'une œuvre.
8. La peinture à l'encaustique est une technique qui utilise la cire d'abeille comme liant.
9. Si une peinture attribuée au site d'Herculanum est composée de cire d'abeille, la probabilité qu'il s'agisse d'un faux est élevée.

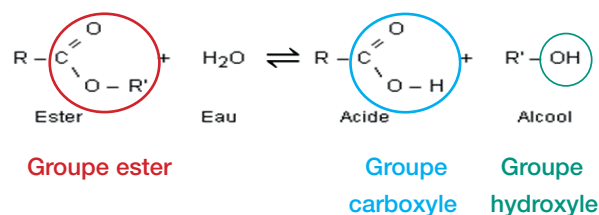
Partie B : La Cléopâtre

10.



12. Il y a deux signaux, la molécule comporte donc deux groupes de protons équivalents. De plus, le septuplet indique qu'un groupe possède six protons voisins et le triplet renvoie à deux protons voisins. La molécule qui correspond au spectre ne peut être que le propane.

13.



14. Les deux spectres sont assez similaires. On note cependant sur le spectre 2 une bande caractéristique de la liaison O-H pour un nombre d'onde aux alentours de 3400 cm^{-1} . D'après le document 6, l'ester se dégrade avec le temps en alcool et acide carboxylique. Ces deux molécules possèdent une liaison O-H. On peut donc attribuer le spectre 1 à une cire d'abeille fraîche et le spectre 2 à une cire d'abeille plus ancienne.

15. Le tableau de la Cléopâtre fut attribué à tort à l'époque antique. Sa réalisation date de l'époque de sa découverte.

On peut donc imaginer, qu'à l'époque, le spectre IR aurait révélé la présence d'une cire d'abeille fraîche et non ancienne montrant ainsi la supercherie.